

Untersuchungen über das 1,2-Diphenyläthylkation

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Gerd Georg Eigenwillig
aus Magdeburg

Marburg/Lahn 1968



Untersuchungen über das 1,2-Diphenyläthylkation

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von

Gerd Georg Eigenwillig
aus Magdeburg

Marburg/Lahn 1968



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn als
Dissertation angenommen am 2. Mai 1968
Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 1968
Berichterstatter: Prof. Dr. W. KIRMSE
Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. DIMROTH

Einleitung

1. Einleitung

2. Einleitung

3. Einleitung

4. Einleitung

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

5. Einleitung

6. Einleitung

7. Einleitung

8. Einleitung

9. Einleitung

10. Einleitung

11. Einleitung

12. Einleitung

13. Einleitung

14. Einleitung

15. Einleitung

16. Einleitung

17. Einleitung

18. Einleitung

19. Einleitung

20. Einleitung

21. Einleitung

22. Einleitung



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
. Einleitung und Aufgabenstellung	1
. Allgemeiner und theoretischer Teil	2
.1. Einige Grundlagen	2
.1.1. Das Carboniumion	2
.1.2. Die 1,2-Hydridverschiebung	5
.1.3. Der Isotopeneffekt	8
.2. Versuchsergebnisse und Diskussion	10
.2.1. Die Dehydratisierung von 1,2-Diphenyläthanol	10
.2.2. Die Desaminierung von 1,2-Diphenyl- äthylamin	20
.3. Zusammenfassung	26
. Experimenteller Teil	28
.1. Verwendete Chemikalien und Substanzen	28
.2. Apparate	28
.3. Experimenteller Teil zur Dehydratisierung von 1,2-Diphenyläthanol	29
.3.1. Darstellung von Ausgangsverbindungen und Lösungen	29
.3.1.1. 1,2-Diphenyläthanol	29
.3.1.2. (+)-1,2-Diphenyläthanol	30
.3.1.3. 1,2-Diphenyläthanol-1-d	33
.3.1.4. Alkoholische Lösungen der unter 3.3.1.1. bis 3.3.1.3. dargestellten 1,2-Diphenyl- äthanole	36
.3.1.5. Stilbenlösungen	39
.3.1.6. Schwefelsäuren verschiedener Konzentra- tionen	41

	Seite
3.3.2.	Messung der Dehydratisierungsgeschwindigkeit von 1,2-Diphenyläthanol mit Hilfe der UV-Absorption von trans-Stilben 43
3.3.2.1.	Durchführung der Messungen 45
3.3.2.2.	Zusammenfassung der Ergebnisse 49
3.3.3.	Messung der Racemisierungsgeschwindigkeit von (+)-1,2-Diphenyläthanol 51
3.3.4.	Präparative Dehydratisierungsversuche von 1,2-Diphenyläthanol-1-d 53
3.3.4.1.	Durchführung der Versuche 54
3.3.4.2.	Zusammenfassung der Ergebnisse 62
3.4.	Experimenteller Teil zur Desaminisierung von 1,2-Diphenyläthylamin 63
3.4.1.	Darstellung von Ausgangs- und Vergleichsverbindungen 63
3.4.1.1.	Phenyllessigsäureanilid 63
3.4.1.2.	Phenyl-(2-phenyläthyl)-nitrosamin 64
3.4.1.3.	Desoxybenzoinoxim 66
3.4.1.4.	Reduktion des Desoxybenzoinoxims mit Lithiumaluminiumhydrid 67
3.4.1.4.1.	in Diäthyläther 67
3.4.1.4.2.	in Tetrahydrofuran 69
3.4.1.5.	Reduktion des Desoxybenzoinoxims mit Lithiumaluminiumdeuterid, der Mechanismus dieser Reaktion, der Deuterierungsgrad des 1,2-Diphenyläthylamins-1-d und die Darstellung dessen Hydrochlorids 70
3.4.1.6.	1,2-Diphenyläthylamin und dessen Hydrochlorid 75
3.4.2.	Desaminierung der 1,2-Diphenyläthylamine 76
3.4.2.1.	Durchführung der Versuche 80
3.4.2.2.	Zusammenfassung der Ergebnisse 87
3.4.3.	Reaktion von cis-2,3-Diphenylaziridin mit salpetriger Säure 90
3.4.4.	Reaktion eines unter 3.4.1.4.1. dargestellten Gemisches dreier Amine mit salpetriger Säure 91
3.4.5.	IR- und NMR-Spektren 95

4.	Daten, Fehlerrechnung	101
4.1.	Daten	101
4.2.	Fehlerrechnung	101
4.2.1.	Fehler des Mittelwertes	101
4.2.2.	Fehler eines zusammengesetzten Ergebnisses	101
4.2.3.	Fehler der Geschwindigkeits- konstanten einer Reaktion erster Ordnung	102
5.	Literaturverzeichnis	103

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Diese Arbeit behandelt die schwefelsäurekatalysierte Dehydratisierung von 1,2-Diphenyläthanol, bei der als Endprodukt trans-Stilben entsteht, und die Desaminierung von 1,2-Diphenyläthylamin mit salpetriger Säure, bei der 1,2-Diphenyläthanol, Desoxybenzoin und trans-Stilben als Endprodukte isoliert werden können.

Es soll untersucht werden, ob diese Reaktionen über das 1,2-Diphenyläthylkation verlaufen und ob sich ein eventuell auftretendes Carboniumion im Sinne einer 1,2-Hydridverschiebung umlagert.

Bei dem Äthyl-¹⁾ und zwei sekundären Butylkationen^{2,3)} ist eine solche Hydridverschiebung, die ein energiegeliches Carboniumion ergibt, bereits beobachtet worden. Auch analoge Phenylverschiebungen in dem 1,2,2-Triphenyläthyl-Kation sind bekannt.⁴⁾

2. Allgemeiner und theoretischer Teil

2.1. Einige Grundlagen

2.1.1. Das Carboniumion

Löst sich ein Substituent X unter Mitnahme des Bindungselektronenpaares von einem Kohlenstoffatom, so bleibt das Kohlenstoffatom mit einem Elektronensextett zurück und wird Träger einer positiven Ladung, ein Carboniumion. Dabei ändert sich seine Hybridisierung. War es vorher sp^3 -hybridisiert, also tetraedisch, so hat es jetzt sp^2 -Charakter. War das Kohlenstoffatom vorher asymmetrisch substituiert, so verliert es jetzt diese Eigenschaft.

Ein Carboniumion ist ein definiertes Zwischenprodukt und kein Übergangszustand.⁵⁾ Seine Lebensdauer hängt grundsätzlich von drei Faktoren ab, die seinen Energieinhalt beeinflussen, nämlich von seiner Struktur, von dem Lösungsmittel und von seiner Entstehungsgeschichte.

Das Carboniumion muß in der Lage sein, die positive Ladung entweder zu verteilen, sei es mit Hilfe mesomeriefähiger Substituenten, wie z.B. Phenylgruppen, sei es durch Aromatisierung, wie z.B. das Tropylium-Ion, oder durch induktive Effekte zu neutralisieren.⁶⁾

Das Lösungsmittel stabilisiert das Carboniumion um so mehr, je besser es in der Lage ist, dieses zu solvatisieren; d.h. je polarer es ist. Das Ion wird von einer Solvathülle umgeben. Wie diese beschaffen ist, ist noch nicht eindeutig geklärt. Es gibt drei verschiedene Vorstellungen darüber⁷⁾:

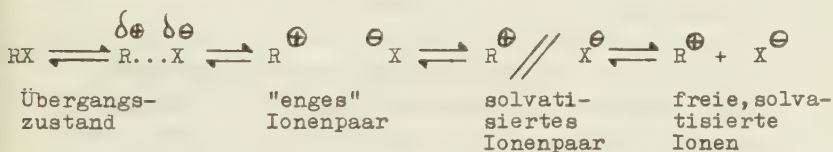
- 1) Das Carboniumion ist nicht dauerhaft mit Molekülen des Lösungsmittels assoziiert.
- 2) Es ist von einer definierten Anzahl von Molekülen des Lösungsmittels umgeben, die ganz bestimmte Stellen in der Solvathülle einnehmen.

- 3) Das positive Kohlenstoffatom ist kovalent mit zwei Molekülen des Lösungsmittels verbunden, also fünfbindig.

Wie lange ein Carboniumion bestehen bleibt, hängt auch davon ab, ob die Reaktionslösung, in der es entstanden ist, nucleophile Komponenten enthält, die es substituieren, ob es sich umlagert oder einen Substituenten, z.B. ein Proton, eliminiert und in ein Olefin übergeht.

Alle Effekte, die die Lebensdauer eines Carboniumions erhöhen, erleichtern natürlich auch dessen Bildung, weil sie die zu seiner Entstehung notwendige Aktivierungsenergie herabsetzen.

Entsteht das Carboniumion durch Solvolyse aus einem Ester, so ist dafür eine relativ große Aktivierungsenergie erforderlich. Diese Reaktion verläuft über mehrere Reaktionsstufen⁸⁾:



Man unterscheidet bei diesem Vorgang zwischen Ionisation und Dissoziation. - Das so entstandene Carboniumion ist energiearm und solvatisiert.

Ähnliche Verhältnisse liegen bei der säurekatalysierten Hydroxylgruppenabspaltung aus Alkoholen vor.^{5, 14)}

Dagegen ist die Aktivierungsenergie für die Stickstoffabspaltung aus aliphatischen Diazoniumverbindungen gering. Der Grund dafür ist darin zu suchen, daß elektrisch neutraler Stickstoff aus dem Molekül austritt, dessen Bildungstendenz sehr groß ist.

Allgemein wird angenommen, daß bei der Reaktion von Alkyldiazoniumverbindungen zwei Reaktionen eintreten: Einmal die direkte Substitution des aliphatischen Diazoniumions durch das Lösungsmittel ($\text{S}_{\text{N}}2$) und zum anderen ein unimolekularer Zerfall des Alkyldiazoniumions in

Stickstoff und in ein "heißes", "hochenergetisches", "nicht solvatisiertes" Carboniumion, das dann mit dem Lösungsmittel reagiert (S_N1), durch Eliminierung eines Protons in ein Olefin übergeht oder durch Wanderung eines Wasserstoffs oder einer Kohlenstofffunktion ein neues, umgelagertes Carboniumion ergibt.¹⁰⁻¹³⁾

STREITWIESER¹³⁾ geht dagegen davon aus, daß durch den leichten Zerfall des aliphatischen Diazoniumions die Aktivierungsenergien konkurrierender Reaktionen weitgehend einander angeglichen sind. Danach ist das Alkyldiazoniumion das letzte gemeinsame Zwischenprodukt und reagiert wie folgt:

- 1) Zum Alkohol oder Ester durch die direkte Substitution durch das Lösungsmittel.
- 2) Zum Olefin durch gleichzeitige Eliminierung des Stickstoffs und eines β -stndigen Protons.
- 3) Zum nicht umgelagerten Carboniumion durch Stickstoffabspaltung.
- 4) Zu umgelagerten Carboniumionen durch Stickstoffabspaltung und eine synchron damit verlaufende Wanderung eines Wasserstoffs oder einer Kohlenstofffunktion, die trans zu dem Diazoniumstickstoff stehen.

STREITWIESER erwartet ferner, daß ein Carboniumion, das so durch Desaminierung eines aliphatischenamins mit salpetriger Säure erst einmal entstanden ist, ebenso "normal" reagiert wie die auf anderem Wege, z.B. durch Solvolyse, dargestellten.

Wie groß der Einfluß der Aktivierungsenergien, die zur Bildung eines Carboniumions nötig sind, auf die Art der Endprodukte einer solchen Reaktion ist, ist leicht zu verdeutlichen.¹³⁾

Die Aktivierungsenergie für die Solvolyse von aliphatischen Sulfonsäureestern beträgt etwa 30 kcal/Mol und für die Abspaltung des Stickstoffs aus einer Alkyldiazoniumverbindung etwa 3-5 kcal/Mol.

Beträgt zum Beispiel die Aktivierungsenergie einer Solvolyse 25 kcal/Mol und einer Desaminierung 5 kcal/Mol, so läßt sich zeigen, daß bei Zimmertemperatur durch Umlagerung bei der Solvolyse 0,02% und bei der Desaminierung 16% der Endprodukte entstehen, wenn die Aktivierungsenergien der Umlagerung nur etwa 20% höher als die oben angeführten Aktivierungsenergien sind.

Es sei noch festgehalten, daß aliphatische Diazoniumionen nicht den α -Wasserstoff mit der Reaktionslösung austauschen; d.h. sie gehen nicht intermediär in eine aliphatische Diazoverbindung über. Das ist nur der Fall, wenn das Amin in der α -Position eine aktivierende Gruppe enthält (z.B. >C=O , -C=N).¹⁵⁾

2.1.2. Die 1,2-Hydridverschiebung

1,2-Umlagerungen von Carboniumionen - die Zahlen 1 und 2 sollen hier nur zwei direkt miteinander verbundene Kohlenstoffatome bezeichnen - sind recht häufig.¹⁶⁾ Das Ausmaß einer solchen Umlagerung hängt in der Regel davon ab, ob ein energieärmeres Carboniumion entsteht und wie groß die nucleophile Potenz der wandernden Gruppe ist.^{9, 17)} Die nucleophile Potenz zeigt sich in der Wanderungstendenz von Gruppen. So gilt

Phenyl > Methyl > Wasserstoff.

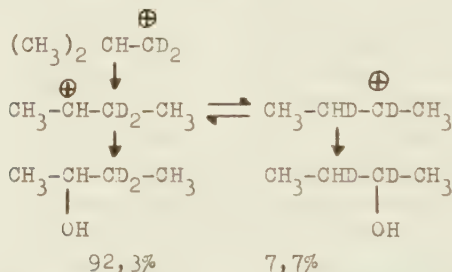
Aber auch Substituenten können die Wanderungstendenz beeinflussen. So gilt für einige substituierte Phenylgruppen

p-OCH_3 > p-Ph > p-F > H > p-Cl > p-NO_2

Auch eine Beteiligung von Nachbargruppen muß bei verschiedenen Umlagerungen beachtet werden.

Im folgenden Teil werden nur noch 1,2-Hydridverschiebungen behandelt; denn in der vorliegenden Arbeit soll u.a. untersucht werden, ob in dem Carboniumion $\text{Ph}-\text{CH}^+-\text{CH}_2-\text{Ph}$ eine 1,2-Hydridverschiebung stattfindet.

1,2-Hydridverschiebungen treten häufig auf, wenn dabei z.B. aus einem primären Carboniumion ein sekundäres¹⁷⁾ oder aus einem sekundären aliphatischen Carboniumion ein Benzylkation¹⁸⁾ entsteht. Seltener sind sie bei symmetrischen Carboniumionen. So fanden ROBERTS et al.¹⁾, daß man bei der Desaminierung von Athylamin-1-¹⁴C Athanol erhält, das nur zu 1,5% das Umlagerungsprodukt enthält. KARABATSOS et al.²⁾ erhielten bei der Desaminierung von deuteriertem Isobutylamin 7,7% eines umgelagerten sekundären Butanols.



ROBERTS et al.³⁾ fanden nach der Acetolyse von 2-Butyl-1-¹⁴C-p-Toluolsulfonat eine Mischung aus $91 \pm 1\%$ 2-Butyl-1-¹⁴C-acetat und $9 \pm 1\%$ des umgelagerten Produktes, 2-Butyl-4-¹⁴C-acetat. Bei der Hydrolyse desselben Sulfonats in Aceton/Wasser erhielten sie nur etwa 3% des Umlagerungsproduktes.

Es gibt drei Mechanismen, nach denen eine 1,2-Hydridverschiebung verlaufen kann.

1) Ein π -Komplex



Er kann weitgehend ausgeschlossen werden; denn BROUWER et al.¹⁹⁾ stellten fest, daß die Geschwin-

digkeit einer 1,2-Hydridverschiebung von der Basizität des "Mutterolefins" unabhängig ist. Ferner fanden CANNELL et al.²⁰⁾ bei der Desaminierung von Isobutylamin in D₂O, die unter 1,2-Hydridverschiebung verläuft, kein Deuterium in dem entstehenden t-Butynol, obwohl ein π -Komplex mit dem Lösungsmittel austauschen sollte.

2) Ein Wasserstoffbrückenkomplex



ROBERTS et al.³⁾ ziehen aus ihren Versuchen mit 2-Butyl-1-¹⁴C-p-Toluolsulfonat den Schluß, daß ein solcher Komplex zumindest bei ihren Versuchen keine bedeutende Rolle spielt. Ferner ist ein solches Gebilde sehr energiereich, weil es keine Möglichkeit hat, die positive Ladung zu verteilen. Ebenso widerspricht es dem "Prinzip der geringsten Verbiegung von Orbitalen"⁹⁾ (H. EYRING).

3) Ein Resonanzhybrid



Er wird von BROUWER et al.¹⁹⁾ als der wahrscheinlichste Übergangszustand vorgeschlagen. Das bedeutet, daß die positive Ladung hauptsächlich bei einem Kohlenstoffatom verbleibt, während die Bindung des Wasserstoffatoms nicht allen σ -Charakter verliert.

Es sei noch festgehalten, daß BROUWER et al.¹⁹⁾ bei ihren kinetischen Messungen von 1,2-Hydridverschiebungen feststellten, daß der Hauptfaktor, von dem die Geschwindigkeit einer solchen Umlagerung abhängt, die partielle positive Ladung des Kohlenstoffatoms ist, zu dem der Wasserstoff wandern wird. Eine 1,2-Hydridverschie-

bung wird also desto langsamer, je besser ein Carboniumion seine positive Ladung verteilen oder neutralisieren kann.

2.1.3. Der Isotopeneffekt

Führt man ein Isotop in ein Molekül ein und wird während einer Reaktion die Bindung zu diesem Isotop wieder getrennt oder ihre Hybridisierung geändert, so beobachtet man eine andere Aktivierungsenergie als für die nicht markierte Substanz. Das markierte und das nicht markierte Molekül haben bei vollständiger Bindungslösung im Übergangszustand den gleichen Energieinhalt, aber ihre Nullpunktsenergie ist verschieden. Auch im Grundzustand führen die Atome in einem Molekül Schwingungen um die Gleichgewichts- oder Nullage aus. Die Energie E dieser Schwingungen wird durch die Gleichung

$$E = h \nu = \frac{h}{2\pi c} \sqrt{\frac{x}{\mu}} \quad (1)$$

beschrieben.⁸⁾ Wobei ν die Frequenz der Schwingung, c die Lichtgeschwindigkeit, h das PLANCK'sche Wirkungsquantum, x die Kraftkonstante der Bindung und μ die reduzierte Masse ist.

Der Austausch eines Atoms durch eines seiner Isotope ändert diese Masse μ und damit auch die Nullpunkts- und die Aktivierungsenergie.

Diese Erscheinung nennt man Isotopeneffekt. Der Isotopeneffekt ist um so größer, je größer der Massenunterschied zwischen den Isotopen ist. Er ist also für die Wasserstoffisotope H, D und T am größten, weil sich ihre Massen wie 1 : 2 : 3 verhalten.

In dieser Arbeit wird der Wasserstoff einer C-H-Bindung durch Deuterium ersetzt. Dadurch erhöht sich für eine bestimmte Reaktion die Aktivierungsenergie. Die mar-

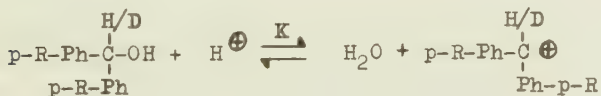
kierte Substanz wird also langsamer als die unmarkierte reagieren. Der Quotient aus den beiden Geschwindigkeitskonstanten k_H für die Wasserstoffverbindung und k_D für die deuterierte Verbindung, also k_H/k_D , wird als kinetischer Isotopeneffekt bezeichnet.

Man unterscheidet grundsätzlich zwischen zwei verschiedenen Isotopeneffekten, nämlich dem primären und dem sekundären. Der sekundäre Isotopeneffekt unterteilt sich wieder in einen der ersten und einen der zweiten Art.

Ein primärer Isotopeneffekt liegt vor, wenn während des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Reaktion eine Bindung zu dem Isotop aufgehoben oder gebildet wird.

Der sekundäre Isotopeneffekt beruht auf der Änderung der Schwingungsfrequenz der nicht chemisch reagierenden Bindungen des Isotops.^{21,22)}

Der sekundäre Isotopeneffekt erster Art ist dann wirksam, wenn das Atom, an das das Isotop gebunden ist, seine Lage oder Hybridisierung verändert. Als Beispiel sei die Hydroxylgruppenabspaltung aus Diphenylcarbinolen erwähnt.²³⁾



$$\text{R} = \text{H} : K_H/K_D = 1,32$$

$$\text{R} = \text{OCH}_3 : K_H/K_D = 1,17$$

Ein sekundärer Isotopeneffekt zweiter Art beschreibt die Wirkung, die ein Isotop über mehrere Bindungen hinweg ausübt; z.B. den Einfluß eines Isotops am α -Kohlenstoff auf Reaktionen am β -Kohlenstoffatom.

Nimmt man an, daß sich bei einer bestimmten Reaktion Isotopeneffekte verschiedenen Ursprungs überlagern, so kann man eine Rangordnung aufstellen. HALEVI²²⁾ hat die zwei folgenden allgemeinen Regeln vorgeschlagen:

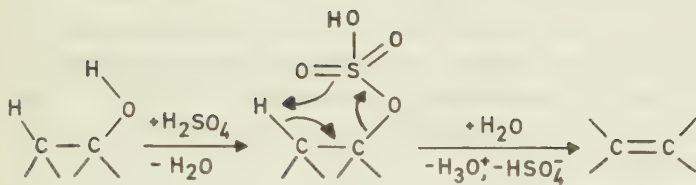
- 1) Wenn in dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Bindung zu einem Isotopenatom aufgehoben oder gebildet wird, werden alle anderen Effekte dem primären Isotopeneffekt untergeordnet.
- 2) wenn die Bindungen zu einem Isotop räumlich ungeordnet werden, so werden die sekundären Isotopeneffekte der ersten Art gewöhnlich gegenüber denen der zweiten Art vorherrschen.

2.2. Versuchsergebnisse und Diskussion

2.2.1. Die Dehydratisierung von 1,2-Diphenyläthanol

Die schwefelsäurekatalysierte Dehydratisierung von 1,2-Diphenyläthanol ergibt als Endprodukt trans-Stilben.²⁵⁾ Das trans-Stilben kann grundsätzlich auf drei verschiedenen Reaktionswegen entstehen, die an Hand des Reaktionsschemas (2) für 1,2-Diphenyläthanol-1-d erläutert werden sollen (siehe Seite 14).

- 1) An die Hydroxylgruppe des Alkohols lagert sich ein Proton an. Das führt unter Abspaltung dieses Substituenten als Wasser zu dem Carboniumion I, das ein Proton eliminiert und in das Olefin übergeht.
- 2) An die Hydroxylgruppe des Alkohols lagert sich ein Proton an und unter Wasserabspaltung entsteht das Carboniumion I, das durch 1,2-Hydridverschiebung in das Carboniumion II übergehen kann. Diese beiden Carboniumionen stehen miteinander im Gleichgewicht und ergeben nach Abspaltung eines Protons oder eines Deuterons das Olefin.
- 3) Ein Synchronmechanismus bestimmt den Ablauf der Dehydratisierung und es entsteht kein Carboniumion als Zwischenprodukt. Ein solcher Synchronvorgang könnte zum Beispiel der von GANDINI et al.²⁴⁾ in einem etwas anderen Zusammenhang vorgeschlagene Estermechanismus sein:



Es ist natürlich grundsätzlich möglich, daß das Carboniumion I auf den Wegen 1 und 2 nicht aus dem protonierten Alkohol, sondern aus einem primär gebildeten Schwefelsäureester entsteht. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten kann hier aber nicht entschieden werden.

Es soll nun der Versuch gemacht werden, entweder einen Reaktionsweg als zutreffend nachzuweisen, oder doch wenigstens den einen oder anderen der drei möglichen auszuschließen.

Bereits NOYCE et al.²⁵⁾ untersuchten die säurekatalysierte Dehydratisierung von deuteriertem und undeuteriertem 1,2-Diphenyläthanol.

Sie benutzten als Reaktionsmedium 50%ige Schwefelsäure, der, um das entstehende trans-Stilben in Lösung zu halten, 5% Athanol beigelegt waren. Als deuterierte Ausgangsverbindung verwendeten sie 1,2-Diphenyläthanol-2-d₁. Die Versuche wurden bei 25,0°C ausgeführt.

NOYCE et al. kamen zu folgenden Ergebnissen:

Der kinetische Isotopeneffekt bei der Dehydratisierung des 1,2-Diphenyläthanol betrug $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,83$.

Die Razemisierung des optisch aktiven 1,2-Diphenyläthanol verlief etwa 58mal so schnell wie dessen Dehydratisierung. Daraus folgt, daß als Zwischenprodukt ein Carboniumion relativ langer Lebensdauer vorliegt und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Bildung des trans-Stilbens die Abspaltung eines Protons aus dem Carboniumion ist.

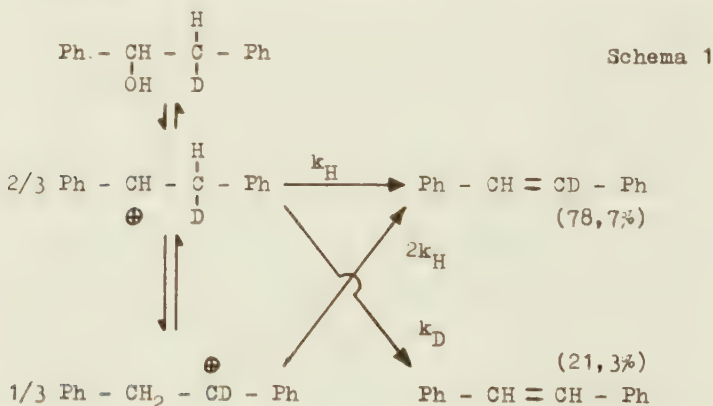
Das entstandene trans-Stilben war zu 21,3% nicht deuteriert und zu 78,7% deuteriert.

Verwendet man zur Deutung dieser Ergebnisse das Schema (2), so kann ein Synchronmechanismus (Weg 3) ausgeschlossen werden, weil die Aufhebung der optischen Drehung und die Entstehung des trans-Stilbens nicht mit derselben Geschwindigkeit verlaufen.

Es ist aber nicht möglich, auf Grund dieser Ergebnisse eine Auswahl unter den Reaktionsmöglichkeiten 1. und 2. zu treffen; denn sowohl der kinetische Isotopeneffekt als auch die Deuteriumverteilung in dem entstandenen trans-Stilben lassen sich auf den beiden Wegen zwanglos deuten.

Verläuft die Reaktion analog dem Weg 1, so erklärt der primäre Isotopeneffekt die Versuchsergebnisse.

Verläuft die Reaktion über ein Carboniumionen-Gleichgewicht, so kann bei der Deutung der Ergebnisse das Schema (1) helfen:



Nimmt man an, daß sich das Carboniumionen-Gleichgewicht sehr schnell einstellt, so kann die Gleichung abgeleitet werden

$$\frac{[\text{Stilben-2-d}]}{[\text{Stilben}]} = \frac{2/3 k_{\text{H}} + 2/3 k_{\text{H}}}{2/3 k_{\text{D}}} = \frac{2 k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} \quad (2)$$

Setzt man in diese Gleichung den gefundenen kinetischen Isotopeneffekt ein, so ergibt sich

$$\frac{[\text{Stilben-2-d}]}{[\text{Stilben}]} = \frac{3,66}{1}$$

Der Deuteriumgehalt des in der Reaktion entstandenen trans-Stilbens führt zu folgendem Ergebnis

$$\frac{[\text{Stilben-2-d}]}{[\text{Stilben}]} = \frac{3,68}{1}$$

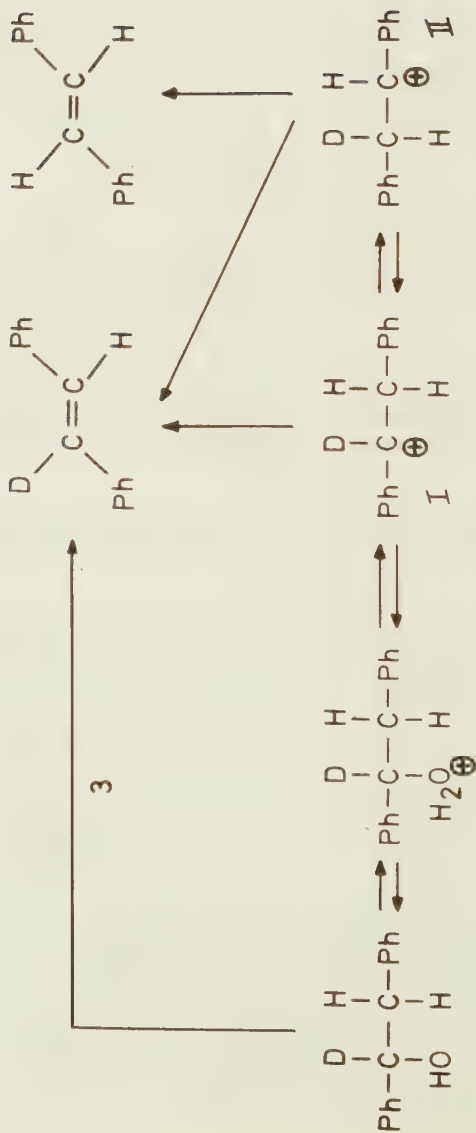
Diese beiden Ergebnisse stimmen sehr gut überein und sprechen für ein Carboniumionen-Gleichgewicht.

Um besser zwischen den verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten unterscheiden zu können, wurde in dieser vorliegenden Arbeit als deuterierte Ausgangsverbindung 1,2-Diphenyläthanol-1-d verwendet.

Auf Grund des Reaktionsschemas (2) kann man jetzt über die verschiedenen Reaktionswege die folgenden Aussagen machen:

- 1.Weg: Es muß ein Carboniumion als Zwischenprodukt nachweisbar sein und der Deuteriumgehalt in dem entstandenen trans-Stilben muß dem des eingesetzten 1,2-Diphenyläthanol-1-d entsprechen.
- 2.Weg: Es muß ein Carboniumion als Zwischenprodukt nachweisbar sein und der Deuteriumgehalt in dem entstandenen trans-Stilben muß geringer sein als der des eingesetzten 1,2-Diphenyläthanol-1-d.
- 3.Weg: Er konnte schon in der Arbeit von NOYCE et al.²⁵⁾ ausgeschlossen werden, soll aber der Vollständigkeit halber hier erwähnt werden. Falls er vorliegt, so ist kein Carboniumion nachweisbar und der Deuteriumsgehalt des entstandenen trans-Stilbens entspricht dem des eingesetzten 1,2-Diphenyläthanol-1-d.

Schema 2



Die Versuche wurden in drei Richtungen durchgeführt:

- 1.) Die Bestimmung des kinetischen Isotopeneffektes bei der Dehydratisierung,
- 2.) die Messung der Razemisierungsgeschwindigkeit des (+)-1,2-Diphenyläthanol und
- 3.) die Bestimmung des Deuteriumgehaltes in dem während der Versuche entstandenen trans-Stilben.

In einem Reaktionsmedium, das zu $1/3$ des Volumens aus absoluter Äthanol und zu $2/3$ aus wäßriger Schwefelsäure bestand, wurde bei $25,0^{\circ}\text{C}$ in mehreren Versuchen 1,2-Diphenyläthanol und 1,2-Diphenyläthanol-1-d dehydratisiert und razemisiert. Die Meßergebnisse sind im experimentellen Teil dieser Arbeit unter 3.3.2.2., 3.3.3. und 3.3.4.2. tabellarisch zusammengefaßt.

Zuerst sei festgestellt, daß sowohl die Dehydratisierung als auch die Razemisierung Reaktionen erster oder pseudo-erster Ordnung waren. - Da bei den Versuchen aus technischen Gründen verschiedene Konzentrationen des 1,2-Diphenyläthanol verwendet werden mußten, wurde geprüft, ob sich die Reaktionsordnung der Dehydratisierung ändert, wenn die Menge des Ausgangsstoffes variiert. Es wurde festgestellt, daß sich die Reaktionsordnung der Dehydratisierung nicht änderte, wenn die Konzentration des 1,2-Diphenyläthanol um den Faktor 10 oder 100 gesteigert wurde. Nur die Reaktionsgeschwindigkeit nahm jedes Mal um den Faktor 1,2 zu. - So ist auch anzunehmen, daß die Versuche zur Bestimmung des Deuteriumgehalts im Stilben (3.3.4.), bei denen die Konzentration an 1,2-Diphenyläthanol nochmals um den Faktor 3 höher als bei den anderen Versuchen war, derselben Reaktionsordnung folgten wie die oben genannten Umsetzungen.

Es zeigte sich, daß der kinetische Isotopeneffekt der Dehydratisierungsreaktion innerhalb der Fehlergrenze unabhängig von der Schwefelsäurekonzentration in den Reaktionsmedien war und $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,26 \pm 0,03$ betrug.

Die Razemisierungsgeschwindigkeit v_{raz} des 1,2-Diphenyläthanol war größer als die Dehydratisierungsgeschwindigkeit v_{deh} . Also ist die Eliminierung eines Protons der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Bildung des trans-Stilbens. Die Reaktionsgeschwindigkeiten v_{raz} und v_{deh} wurden entsprechend den Konzentrationen an Ausgangsverbindung korrigiert und das Verhältnis $v_{\text{raz}}/v_{\text{deh}}$, das von der Schwefelsäurekonzentration des Reaktionsmediums abhängig war, ist in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1	
H_2SO_4 [Mol/l]	$v_{\text{raz}}/v_{\text{deh}}$
6,81	59
7,18	37

Das Verhältnis $v_{\text{raz}}/v_{\text{deh}} = 59$ entspricht gut dem von NOYCE et al.²⁵⁾ in vergleichbar konzentrierter Schwefelsäure gefundenen Verhältnis von 58.

Daß das Verhältnis $v_{\text{raz}}/v_{\text{deh}}$ mit wachsender Schwefelsäurekonzentration abnimmt, beruht wohl darauf, daß in der konzentrierteren Schwefelsäurelösung mehr Carboniumionen vorliegen als in der weniger konzentrierten, die unter Eliminierung eines Protons in trans-Stilben übergehen können.

Die vollständige Razemisierung des (+)-1,2-Diphenyläthanol beweist, daß als Zwischenprodukt der Dehydratisierung ein Carboniumion vorliegen muß, dessen Lebensdauer so groß ist, daß sich die Bindungen zu den an dem Kohlenstoffatom verbleibenden Substituenten der sp^2 -Hybridisierung des Elektrophilensystems entsprechend trigonal planar anordnen können.

Es gibt auch noch ein weiteres Argument dafür, daß bei der Dehydratisierung des 1,2-Diphenyläthanol ein Car-

boniumion als Zwischenprodukt vorliegt. DENO et al.²⁶⁾ haben die säurekatalysierte Hydroxylgruppenabspaltung von einigen Arylcarbinolen ROH untersucht. Sie haben die Lage des Alkohol-Carboniumionen-Gleichgewichtes als Funktion der Säurekonzentration betrachtet und für das System Wasser/Schwefelsäure eine empirische Gleichung aufgestellt:

$$C_0 - J_0 = \log (f_{R^+} / f_{ROH_2^+}) \quad (3)$$

die mit der HAMMETT'schen Funktion H_0 über die Funktion J_0 wie folgt zusammenhängt²⁷⁾:

$$J_0 = -\log \frac{a_{H^+} f_{ROH}}{a_{H_2O} f_{R^+}} = H_0 + \log a_{H_2O} - \log \frac{f_{BH^+} f_{ROH}}{f_B f_{R^+}} \quad (4)$$

und

$$H_0 = -\log h_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{c_{BH^+}}{c_B} = -\log \frac{a_{H^+} f_B}{f_{BH^+}} \quad (5)$$

Hier ist K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$, B steht für Base, c für Konzentration, a für Aktivität der Moleküle und Ionen und f ist deren Aktivitätskoeffizient.

DENO et al. haben nachgewiesen, daß für jede Reaktion, in der ein positives Zwischenprodukt aus einem neutralen Reaktanten durch Verlust einer Hydroxylgruppe gebildet wird, die graphische Darstellung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k als Funktion von $-C_0$ eine Gerade mit der Steigung 1 ergibt. Voraussetzung ist, daß der Quotient f_{R^+}/f_{ROH} für diese Reaktion dieselben Werte hat wie für die Arylcarbinole, aus denen die Funktion C_0 abgeleitet wurde.

Für das System Wasser/Schwefelsäure geben die Autoren C_0 -Werte für Schwefelsäurekonzentrationen von 0,5 bis 98,0 Gewichtsprozenten an. Die Konzentrationsangaben kann man leicht in Mol pro Liter umwandeln.²⁸⁾

Diagramm 1

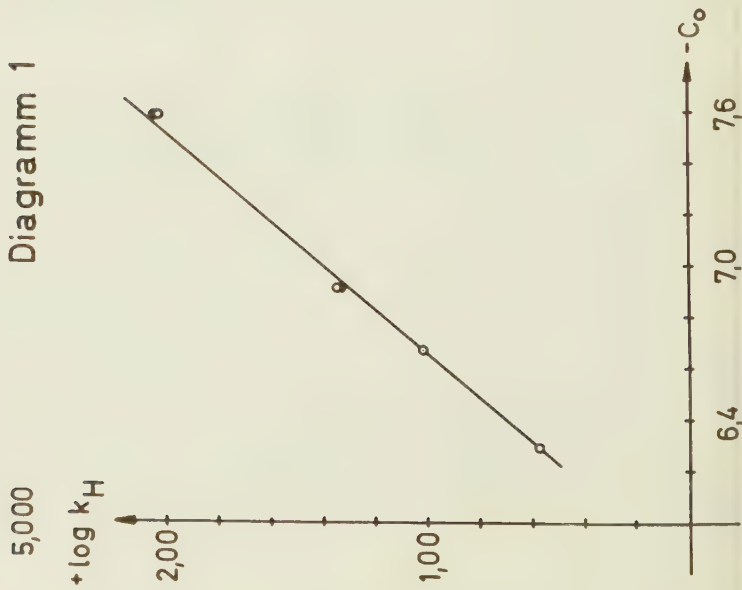
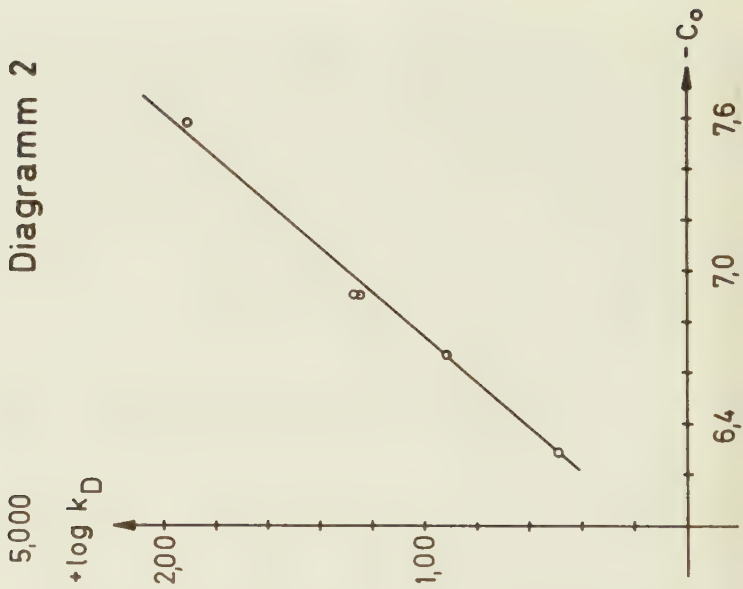


Diagramm 2



Setzt man voraus, daß sich die Funktion $C_o = f[H_2SO_4]$ nicht wesentlich verändert, wenn dem Reaktionsmedium Äthanol hinzugefügt wird, so lassen sich die von DENO et al. gegebenen Daten auch auf die in dieser Arbeit verwendeten $H_2O/C_2H_5OH/H_2SO_4$ -Reaktionsmedien anwenden. Aus dieser Voraussetzung folgt für diese Arbeit Tabelle 2.

Tabelle 2				
Messung Nr.	H_2SO_4 [Mol/l]	C_o	5,000 + $\log k_H$	5,000 + $\log k_D$
1,2	6,81	-6,29	0,573	0,484
3,4	7,18	-6,67	1,017	0,914
5,6	7,41	-6,91	1,326	1,274
7,8	7,41	-6,91	1,330	1,248
9,11	8,04	-7,59	2,029	1,914
10	8,04	-7,59	2,037	-

Die Diagramme (1) und (2) zeigen die graphische Darstellung der Funktionen $(5,000 + \log k_H) = f(-C_o)$ und $(5,000 + \log k_D) = f(-C_o)$. Die Funktionen sind linear und haben die Steigung 1,1. Daraus folgt, falls die oben gemachten Voraussetzungen zutreffen, daß die schwefelsäurekatalysierte Dehydratisierung über ein Carboniumion als Zwischenprodukt verläuft.

Es wurde ferner festgestellt, daß das in den Versuchen (3.3.4.) dargestellte trans-Stilben-1-d innerhalb der Fehlergrenze der Methode denselben Deuteriumgehalt hatte wie das Ausgangsprodukt 1,2-Diphenyläthanol-1-d. D.h. daß bei der Dehydratisierung kein Deuterium eliminiert worden war. Auch das aus den Versuchen 3.3.4. zurückgewonnene 1,2-Diphenyläthanol-1-d hatte gegenüber der eingesetzten Verbindung kein Deuterium verloren.

Das bedeutet entsprechend dem Reaktionsschema (2), daß keine 1,2-Hydridverschiebung stattgefunden hat.

Falls ein Carboniumionen-Gleichgewicht vorliegt, müßte der kinetische Isotopeneffekt etwa $k_H/k_D = 50$ betragen, um nach Gleichung (2) den Deuteriumgehalt des entstandenen trans-Stilbens-1-d zu rechtfertigen. Der gemessene Isotopeneffekt beträgt aber nur $k_H/k_D = 1,26 \pm 0,03$.

Auf Grund dieser Ergebnisse scheiden zumindest für die hier durchgeführten Dehydratisierungen des 1,2-Diphenyläthanolis entsprechend dem Schema (2) ein Synchronmechanismus oder ein Reaktionsverlauf über ein Carboniumionen-Gleichgewicht aus.

Die Ergebnisse von NOYCE et al.²⁵⁾ können also nur mit Hilfe des primären kinetischen Isotopeneffektes erklärt werden.

Der kinetische Isotopeneffekt $k_H/k_D = 1,26 \pm 0,03$, der in dieser Arbeit bestimmt wurde, ist dagegen ein sekundärer Isotopeneffekt.

Da die Razemisierungsgeschwindigkeit des optisch aktiven 1,2-Diphenyläthanolis-1-d aber nicht gemessen wurde, kann trotz der allgemeinen Regeln von HALEVI²²⁾ keine sichere Aussage darüber gemacht werden, ob es sich um einen sekundären Isotopeneffekt erster oder zweiter Art handelt.

2.2.2. Die Desaminierung von 1,2-Diphenyläthylamin

Da die schwefelsäurekatalysierte Dehydratisierung von 1,2-Diphenyläthanol zwar über ein Carboniumion verläuft, dieses aber keine 1,2-Hydridverschiebung zeigt, sollte untersucht werden, ob bei der Desaminierung von 1,2-Diphenyläthylamin eine solche Umlagerung zu beobachten ist. Wie die Erörterungen in Abschnitt 2.1.1. zeigen, liegen bei Desaminierungen sehr energiereiche Reaktionsbedingungen vor, die die Ausbeute an Umlagerungsprodukten stark erhöhen können.

In einem Reaktionsmedium, das zu 3 Volumenteilen aus Wasser und zu 7 Volumenteilen aus Dioxan bestand, wurden bei 65,0°C 1,2-Diphenyläthylamin und 1,2-Diphenyläthylamin-1-d desaminiert. Die Versuchsergebnisse sind im experimentellen Teil dieser Arbeit (3.4.2.2.) tabellarisch zusammengefaßt.

Es sei hier erwähnt, daß die Reaktionen, wie zu erwarten war¹⁵⁾, kinetisch der zweiten Ordnung in Bezug auf die salpetrige Säure folgten.

Nach der Desaminierung der 1,2-Diphenyläthalamine konnten die folgenden Reaktionsprodukte isoliert werden: 1,2-Diphenyläthanol (73,7 - 77,6% der Theorie), Desoxybenzoin (1,1 - 2,2% der Theorie) und trans-Stilben (11,9 - 13,2% der Theorie). - Da bei den Versuchen nicht unter Sauerstoffausschluß gearbeitet wurde, wird angenommen, daß das Desoxybenzoin während der Reaktion durch Oxydation des 1,2-Diphenyläthylamins oder des 1,2-Diphenyläthanolis entstanden ist. Daher wird es bei der weiteren Diskussion nicht mehr berücksichtigt.

Für den Ablauf der Desaminierung können nach den Erörterungen über das Carboniumion (2.1.1.) grundsätzlich zwei Reaktionsschemata angenommen werden (Schemata 3 und 4).

Geht man davon aus, daß die Desaminierung des 1,2-Diphenyläthylamins unter Beteiligung eines "heißen" Carboniumions verläuft, so gilt das Reaktionsschema (3), das zwei Reaktionsmöglichkeiten unterscheidet:

- 1 A) Ein Teil der Diazoniumionen wird direkt durch Wasser zum Alkohol substituiert. Ein anderer Teil eliminiert Stickstoff und ergibt das Carboniumion I. Das Carboniumion I wird entweder durch Wasser zum Alkohol substituiert oder es eliminiert ein Proton und ergibt das Olefin.
- 2 A) Ein Teil der Diazoniumionen wird durch Wasser zum Alkohol substituiert. Ein anderer Teil eliminiert Stickstoff und ergibt das Carboniumion I, das durch

1,2-Hydridverschiebung in das Carboniumion II übergehen kann. Aus den beiden Carboniumionen I und II entsteht entweder durch Substitution durch Wasser der Alkohol oder durch Eliminierung eines Protons oder eines Deuterons das Olefin.

Setzt man bei der Desaminierung 1,2-Diphenyläthylamin-1-d ein, so kann man auf Grund des Reaktionsschemas (3) über die beiden Reaktionswege 1 A und 2 A die folgenden Aussagen machen:

Weg 1A: Die Reaktionsprodukte 1,2-Diphenyläthanol-1-d und trans-Stilben-1-d müssen ebensoviel Deuterium enthalten, wie das eingesetzte 1,2-Diphenyläthylamin-1-d.

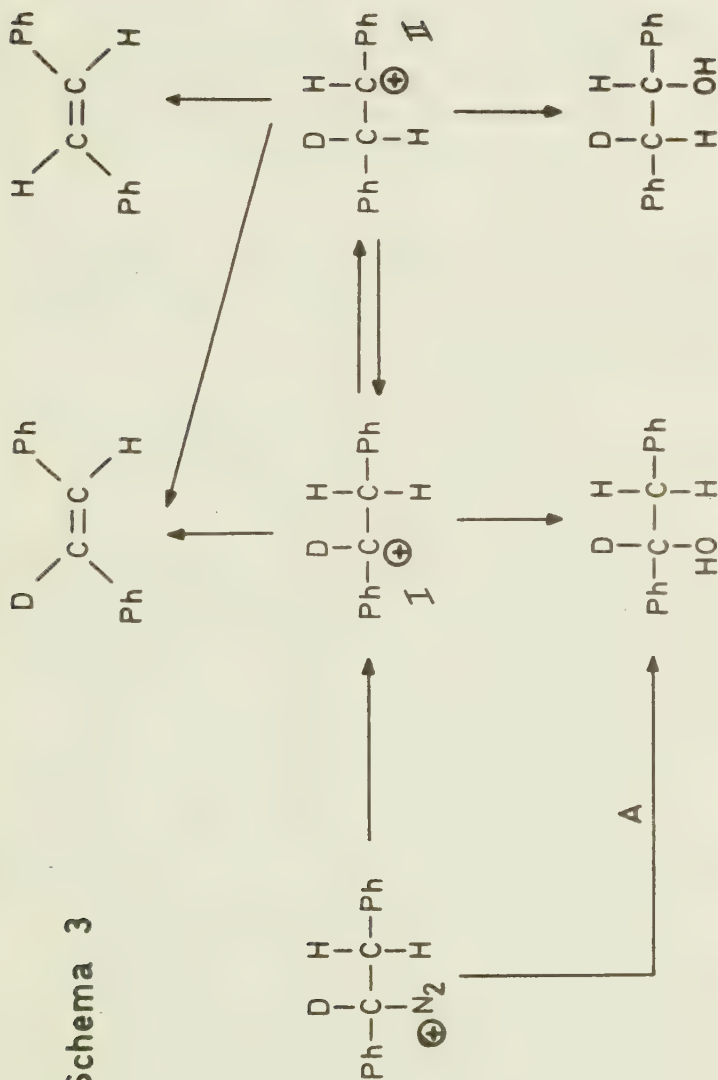
Weg 2A: Es werden nach der Reaktion zwei verschiedene Alkohole isoliert, 1,2-Diphenyläthanol-1-d und 1,2-Diphenyläthanol-2-d, die aber ebensoviel Deuterium enthalten müssen wie das eingesetzte 1,2-Diphenyläthylamin-1-d. Da aber ein unbekannter Anteil des Alkohols durch direkte Substitution des Diazoniumions entsteht, kann die Isotopenverteilung in dem Alkohol im Gegensatz zur Isotopenverteilung im Olefin nicht viel über das Ausmaß der 1,2-Hydridverschiebung aussagen.

Das nach der Reaktion isolierte trans-Stilben muß weniger Deuterium enthalten als das eingesetzte 1,2-Diphenyläthylamin-1-d.

Geht man dagegen davon aus, daß die Desaminierung entsprechend der Hypothese von STREITWIESER¹³⁾ verläuft, so können wieder zwei Reaktionswege entsprechend dem Schema (4) für die Entstehung des Alkohols und des Olefins postuliert werden:

1-3: Ein Teil der Diazoniumionen wird direkt durch Wasser zum Alkohol substituiert oder eliminiert synchron Stickstoff und ein Proton und ergibt das Olefin. Ein anderer Teil eliminiert nur Stickstoff und ergibt das Carboniumion I, das seinerseits durch

Scheme 3



Wasser zum Alkohol substituiert wird oder nach der Eliminierung eines Protons das Olefin ergibt.

1-4: Dieser Weg ist analog 1-3, nur tritt hier noch außerdem synchron mit der Abspaltung des Stickstoffs aus dem Diazoniumion eine 1,2-Hydridverschiebung ein. Dadurch erhält man das Carbonium II, das durch Wasser zum Alkohol substituiert wird oder durch Eliminierung eines Protons oder eines Deuterons das Olefin ergibt.

Setzt man bei der Desaminierung wieder 1,2-Diphenyläthylamin-1-d ein, so kann man auf Grund des Reaktionsschemas 4 über die beiden Reaktionswege 1-3 und 1-4 die folgenden Aussagen machen:

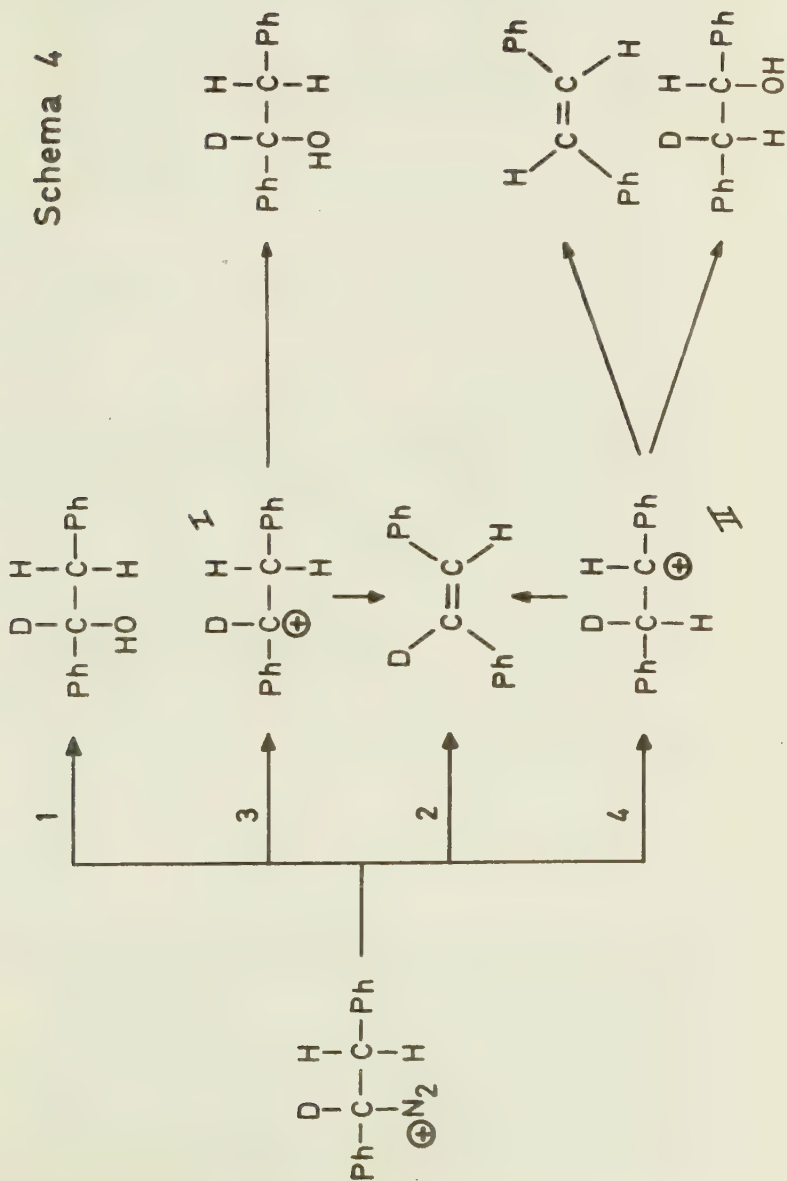
Weg 1-3: Die Ergebnisse sind hier dieselben wie die des Weges 1A des Reaktionsschemas 3.

Weg 1-4: Die Ergebnisse sind hier ähnlich denen des Weges 2A des Reaktionsschemas 3.

Bei den durchgeführten Desaminierungen (3.4.2.) von 1,2-Diphenyläthylamin-1-d treten unter den gegebenen Versuchsbedingungen keine 1,2-Hydridverschiebungen auf; denn massenspektrometrische Vermessungen der Kationen $[\text{Ph-CD(OH)-CH}_2\text{-Ph}]^+$, $[\text{Ph-CD(OH)}]^+$ und $[\text{Ph-CD=CH-Ph}]^+$ ergaben innerhalb der Meßgenauigkeit von absoluten $\pm 1\%$ einen Deuterierungsgrad und eine Deuteriumverteilung, die denen des eingesetzten deuterierten Amins entsprachen. Das bedeutet, daß die Desaminierungen entweder nach dem Weg 1A des Reaktionsschemas (3) oder nach dem Weg 1-3 des Reaktionsschemas (4) verlaufen. Mit Hilfe der vorhandenen Versuchsergebnisse kann aber nicht zwischen diesen beiden Reaktionsmöglichkeiten entschieden werden.

Die Desaminierungsversuche (3.4.2.1.) zeigen, daß die Reaktionen, die vom Diazoniumion aus zur Bildung des Alkohols führen - der Weg 1A des Schemas (3) oder die Wege 1 und 3 des Schemas (4) - schneller verlaufen als die Olefinbildung; denn der Alkohol steht zu dem Olefin in dem Mol-Verhältnis 6:1.

Scheme 4



Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Desaminierungen ließen sich nicht eindeutig bestimmen. Es wurde daher darauf verzichtet, den kinetischen Isotopeneffekt k_H/k_D der Desaminierung von deuterierten und undeuteriertem 1,2-Diphenyläthylamin zu berechnen.

2.3. Zusammenfassung

Die schwefelsäurekatalysierte Dehydratisierung von 1,2-Diphenyläthanol verläuft zumindest in den hier durchgeführten Versuchen über ein Carboniumion als Zwischenstufe, das unter Eliminierung eines Protons in trans-Stilben übergeht. Die Abspaltung des Protons ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Wird 1,2-Diphenyläthanol-1-d als Ausgangsverbindung eingesetzt, so hat das entstehende trans-Stilben-1-d denselben Deuteriumgehalt wie der eingesetzte Alkohol.

Die Dehydratisierung verläuft also entsprechend dem Weg 1 des Schemas (2).

Der kinetische Isotopeneffekt $k_H/k_D = 1,26 \pm 0,03$ ist ein sekundärer Isotopeneffekt.

Die Desaminierung des 1,2-Diphenyläthylamins mit salpetriger Säure verläuft entsprechend dem Weg 1A des Reaktionsschemas (3) oder dem Weg 1-3 des Reaktionsschemas (4) und damit zumindest teilweise über ein Carboniumion. Wird 1,2-Diphenyläthylamin-1-d als Ausgangsverbindung eingesetzt, so haben die Reaktionsprodukte 1,2-Diphenyläthanol und trans-Stilben denselben Deuteriumgehalt und dieselbe Deuteriumverteilung wie das eingesetzte Amin. - Der geschwindigkeitsbestimmen-

de Schritt der Reaktion ist die Bildung des nitrosierenden Agens (3.4.2.2.)¹⁵⁾.

Sowohl bei der schwefelsäurekatalysierten Dehydratisierung von 1,2-Diphenyläthanol als auch bei der Desaminierung von 1,2-Diphenyläthylamin mit salpetriger Säure finden bei den hier gewählten Versuchsbedingungen im Gegensatz zum Äthyl-¹⁾ und sek.-Butylsystem^{2,3)} keine 1,2-Hydridverschiebungen statt. Dafür dürfte es zwei Gründe geben:

- 1.) Eine 1,2-Hydridverschiebung ergibt kein energieärmeres Carboniumion.
- 2.) Die positive Ladung des Carboniumions wird durch den mesomeren Effekt der angrenzenden Phenylgruppe so stark delokalisiert, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten der Substitution und der Eliminierung wesentlich größer sind als die der 1,2-Hydridverschiebung.

Daß COLLINS et al.⁴⁾ bei dem 1,2,2-Triphenyläthylkation eine 1,2-Phenylverschiebung fanden, ist unter entsprechender Berücksichtigung der oben aufgeführten beiden Punkte auf die große Wanderungstendenz des Phenyls zurückzuführen.

3. Experimenteller Teil

3.1. Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

Für kinetische Messungen und Experimente mit deuterierten Substanzen wurden nur analysenreine oder besonders nachgereinigte³⁰⁾ Chemikalien und Lösungsmittel verwendet.

Die Lösungsmittel Benzol, Chloroform, Diäthyläther, Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff und Tetrahydrofuran wurden immer nachgereinigt und im Bedarfsfall getrocknet.³⁰⁾

Für die Chromatographie wurden die folgenden festen Phasen verwendet: Kieselgel S, Kieselgel für Chromatographie (Korngröße $< 0,08$ mm), Kieselgel für Dünnschicht-Chromatographie, standardisiertes Aluminiumoxyd (alles von RIEDEL-de HAEN AG, Hannover).

3.2. Apparate und physikalische Messungen

Die Ultraviolett-Absorptionsmessungen (UV) wurden mit Hilfe eines BECKMAN-DK2-Gerätes durchgeführt. - Die zu vermessenden Lösungen befanden sich in DIMROTH-Küvetten (1 cm, Quarz).

Die optischen Aktivitäten wurden mit einem PERKIN-ELMER-141-Polarimeter bestimmt. - Die zu vermessenden Lösungen befanden sich in einer 10 cm Quarzküvette.

Die Massenspektren wurden mit einem ATLAS-CH-4-Massenspektrometer aufgenommen.

Die kernmagnetischen Resonanzspektren (NMR) wurden mit einem VARIAN A-60-NMR-Spektrometer aufgenommen. - Vermessen wurden etwa 30-40%ige Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard, mit einer Geschwindigkeit von 500 sec pro Papierbreite und einer Spektrenbreite von 500 Hz.

Die Infrarot-Absorptionsspektren (IR) wurden mit dem PERKIN-ELMER Infracord-Gerät aufgenommen. - Flüssigkeiten wurden als Film, Feststoffe als Nujolanreibe vermesssen. Die IR-Spektren wurden mit den Banden bei 6,24 μ oder 11,03 μ des Polystyrols geeicht.

Als Flüssigkeitsthermostat (Wasser) für die Temperaturregelung der UV- und der Polarimeterküvetten, so wie der Reaktionsgefäße diente ein ULTRA-THERMOSTAT der Dr. R. WOBSE K.G. (Meßgerätewerk Lauda).

Die Fließpunkte wurden mit einem KOFLER-Mikroskopheiztisch bestimmt (Firma C. REICHERT, Wien) und sind nicht korrigiert.

3.3. Zur Dehydratisierung von 1,2-Diphenyläthanol

3.3.1. Darstellung von Ausgangsverbindungen und Lösungen

3.3.1.1. Darstellung von 1,2-Diphenyläthanol

Es wurde entsprechend einer allgemeinen Arbeitsvorschrift vorgegangen, die auch die Reduktion von Ketonen zu Alkoholen mit Hilfe von LiAlH_4 beschreibt.³¹⁾

Unter FEuchtigkeitsausschluß wurden 1,4 g (0,04 Mol) fein gepulvertes LiAlH_4 in 80 ml absolutem Äther vorgelegt. Zu dieser Suspension wurden unter ständigem Rühren 19,6 g (0,10 Mol) Desoxybenzein, die in 120 ml absolutem Äther gelöst waren, so zugetropft, daß der Äther während der Reaktion nur mäßig siedete. Nach beendeter Zugabe des Ketons, wurde die Reaktionsmischung eine Stunde lang gekocht und danach noch eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt.

Zu diesem Reaktionsgemisch wurden zuerst tropfenweise, dann während des Aufarbeitens schnell 300 ml Eiswasser

zugegeben. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Phase noch dreimal ausgeäthert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Dann wurde der Äther im Vakuum abgezogen und das 1,2-Diphenyläthanol einmal aus Äthanol/Wasser (1:1) und einmal aus Petroläther (40/60) umkristallisiert.

Ansatz: 1,4 g (0,04 Mol) LiAlH_4 , MG = 37,9
19,6 g (0,10 Mol) Desoxybenzoin, MG = 196,3
200 ml Äther

Ausbeute: 17,4 g (0,09 Mol) 1,2-Diphenyläthanol
≈ 88% der Theorie
MG = 198,3
Fp = 63-64°C (Literatur³⁷): Fp = 62°C, 66-67°C)
Diese Reduktion wurde noch ein weiteres Mal durchgeführt.

3.3.1.2. Darstellung von (+)-1,2-Diphenyläthanol

Die Razematenspaltung des (+/-)-1,2-Diphenyläthanol wurde entsprechend einer Arbeitsvorschrift von GERRARD und KENYON⁴³) durchgeführt:

Unter Flüchtigkeitsausschluß wurden 46,3 g (0,28 Mol) Phthalsäureanhydrid (aus wasserfreiem Tetrachlorkohlensstoff umkristallisiert, um Spuren von Phthalsäure zu entfernen) und 60,1 g (0,30 Mol) (+/-)-1,2-Diphenyläthanol 20 Stunden lang bei 120-126°C gerührt.

Das erkaltete, glasartige Reaktionsprodukt wurde in drei Liter Wasser, die 60 g (0,57 Mol) Natriumcarbonat enthielten, gelöst. Diese Lösung wurde dreimal mit Äther ausgeschüttelt, um Substanzen zu entfernen, die keine Carbonsäuregruppe enthielten.

Durch die wäßrige Phase wurde über Nacht Luft hindurchgesaugt, um den in ihr gelösten Ather völlig zu entfernen. Dann wurde die wäßrige Lösung tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Dabei schied sich ein weißes, harziges Produkt ab, das in Chloroform gelöst wurde. Die wäßrige Phase wurde noch viermal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden viermal mit Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet.

Danach wurde das Chloroform im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende Reaktionsprodukt wurde in einer möglichst kleinen Menge Ather gelöst und aus dieser Lösung durch Zugabe der vierfachen Menge Petroläther (40/60) wieder ausgefällt. Die Kristalle wurden abfiltriert und die Mutterlauge aufgearbeitet.

Ansatz: 46,3 g (0,28 Mol) Phthalsäureanhydrid; MG = 166,1
60,1 g (0,30 Mol) (+/-)-1,2-Diphenyläthanol;
MG = 198,3

Ausbeute: 63,9 g (0,18 Mol) saurer Phthalsäureester des
(+/-)-1,2-Diphenyläthanol
 $\hat{=}$ 61% der Theorie
 $\hat{=}$ 67% der Literatur⁴³⁾
MG = 346,1
Fp = 132-134°C (Literatur⁴³⁾: Fp = 131°C

Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 50,5 g (0,16 Mol) Chinin (Chinin zur Razematenspaltung) in 92 ml siedendem Aceton gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter intensivem Rühren 46,2 g (0,13 Mol) des sauren Phthalsäureesters des (+/-)-1,2-Diphenyläthanol zugegeben. Nach wenigen Minuten fiel aus der heißen Lösung das Chininsalz des sauren Phthalsäureesters des (+/-)-1,2-Diphenyläthanol aus. Das Aceton wurde im Vakuum abdestilliert und das Chininsalz jeweils aus der Mindestmenge absoluten, siedenden Äthanol umkristallisiert. Dabei reicherte sich das schwerer lösliche Chininsalz des (+)-1,2-Diphenyläthanol an. Der Verlauf dieser Anreicherung wurde mit Hilfe des Schmelzpunktes des Chininsalzes verfolgt.

Tabelle 3	
umkristal- lisiert	Schmelzpunkt [°C]
0 x	170 - 173
1 x	176 - 179
2 x	182 - 184
3 x	184 - 186
4 x	187 - 189
5 x	187 - 189
6 x	189 - 190

Der in der Literatur⁴³⁾ angegebene Schmelzpunkt $F_p = 205^{\circ}\text{C}$, wurde auch durch sechsmaliges Umkristallisieren nicht erreicht. Die obige Tabelle zeigt aber, daß der erreichte Schmelzpunkt weitgehend konstant blieb.

Ansatz: 50,5 g (0,16 Mol) Chinin; $MG = 324,5$
 46,2 g (0,13 Mol) saurer Phthalsäureester des
 (+/-)-1,2-Diphenyläthanol; $MG = 346,1$

Ausbeute: 19,0 g (0,03 Mol) Chininsalz des sauren Phthalsäureesters des (+)-1,2-Diphenyläthanol
 $\hat{=}$ 42% der Theorie
 $MG = 670,6$
 $F_p = 189-190^{\circ}\text{C}$ (Literatur⁴³⁾: $F_p = 205^{\circ}\text{C}$)

19,0 g (0,03 Mol) des Chininsalzes des sauren Phthalsäureesters des (+)-1,2-Diphenyläthanol wurden in der Mindestmenge heißen Äthanol gelöst und diese Lösung unter Rühren in 150 ml 2n Salzsäure geschüttet. Es schied sich, erst harzig, nach wenigen Minuten kristallin, der saure Phthalsäureester des (+)-1,2-Diphenyläthanol ab. Die Kristalle wurden abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

In einem 250 ml Kolben mit Rückflußkühler wurde der so gewonnene saure Phthalsäureester des (+)-1,2-Diphenyläthanol in 100 ml 2n Natronlauge etwa fünfzehn Minuten

lang gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die wäßrige Suspension einige Male mit Äther extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und der Äther im Vakuum abdestilliert. Das (+)-1,2-Diphenyläthanol wurde in absolutem Äthanol gelöst und die Lösung filtriert. Nach dem Abdestillieren des Äthanol unter vermindertem Druck wurde das (+)-1,2-Diphenyläthanol aus Petroläther (40/60) umkristallisiert.

Ansatz: 19,0 g (0,03 Mol) Chininsalz des sauren Phthalsäureesters des (+)-1,2-Diphenyläthanol
MG = 670,6

Ausbeute: 5,2 g (0,03 Mol) (+)-1,2-Diphenyläthanol
 $\hat{=}$ 93% der Theorie bezogen auf das Chininsalz des sauren Phthalsäureesters des (+)-1,2-Diphenyläthanol
 $\hat{=}$ 24% der Theorie bezogen auf eingesetztes (+/-)-1,2-Diphenyläthanol
MG 198,3
Fp = 64-65°C (Literatur⁴³): Fp = 67°C

Über die spezifische optische Drehung des hier dargestellten (+)-1,2-Diphenyläthanol siehe 3.3.1.4.6.

3.3.1.3. Darstellung von 1,2-Diphenyläthanol-1-d

Das 1,2-Diphenyläthanol-1-d wurde entsprechend dem unter 3.3.1.1. angeführten Verfahren dargestellt.

Ansatz: 0,7 g (0,02 Mol) LiAlD₄; MG = 41,9
 9,8 g (0,05 Mol) Desoxybenzoin; MG = 196,3
 140 ml Äther

Ausbeute: 8,0 g (0,04 Mol) 1,2-Diphenyläthanol-1-d
 $\hat{=}$ 80% der Theorie
MG 199,3
Fp = 64-65°C (keine Literaturangaben)

Der Deuterierungsgrad des 1,2-Diphenyläthanol-1-d wurde mit Hilfe der Massenspektroskopie aus den Signalen der Molekülionen nach der Methode von BIEMANN⁴⁴⁾ bestimmt.

Massenspektrum Nr. 1: $M = [\text{Ph}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Ph}]^{\oplus}$

Herkunft des Alkohols: 3.3.1.1.

Massenspektrum Nr. 2: $M = [\text{Ph}-\text{CD}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Ph}]^{\oplus}$

Herkunft des Alkohols: 3.3.1.3.

Beide Spektren wurden mit einer Ionisierungsspannung von 19 eV und einer Empfindlichkeit von 0,3 V aufgenommen. (M-1)-Signale für die undeuterierte und (M-2)-Signale für die deuterierte Substanz waren in beiden Fällen nicht vorhanden.

Massenspektrum Nr. 1				
m/e	Signalintensität			
	198	199	200	201
Bestimmung				
1	100,0	16,8	1,3	-
2	100,0	16,1	1,6	-
3	100,0	16,1	1,3	-

Massenspektrum Nr. 2				
m/e	Signalintensität			
	198	199	200	201
Bestimmung				
1	3,3	100,0	17,0	0,8
2	3,3	100,0	17,2	0,5
3	3,4	100,0	17,7	0,6

Die Auswertung dieser beiden Spektren ergab, daß das hier dargestellte 1,2-Diphenyläthanol-1-d zu

3,1 % nicht deuteriert und zu

96,9 % deuteriert war.

Bei einer zweiten Messung mußten andere Ionisierungsenergien verwendet werden, um die BIEMANN'schen Bedingungen für die Auswertung zu erfüllen.

Massenspektrum Nr.3: $M = [\text{Ph}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Ph}]^+$

Herkunft des Alkohols: 3.3.1.1.

Massenspektrum Nr.4: $M = [\text{Ph}-\text{CD}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Ph}]^+$

Herkunft des Alkohols: 3.3.1.3.

Beide Spektren wurden mit einer Ionisierungsspannung von 13 eV und einer Empfindlichkeit von 0,1 V aufgenommen. Es ließ sich nicht vermeiden, daß kleine (M-1)-Signale bei der undeuterierten und kleine (M-2)-Signale bei der deuterierten Substanz auftraten, da sie aber bei beiden Spektren $< 0,6$ waren, wurden sie vernachlässigt. Die Signale wurden außerdem mit Untergrundangaben korrigiert.

Massenspektrum Nr.3				
m/e	Signalintensität			
	198	199	200	201
Bestimmung				
1	100,0	16,0	0,9	-
2	100,0	16,4	0,8	-
3	100,0	15,8	0,9	-

Massenspektrum Nr.4					
m/e	Signalintensität				
	198	199	200	201	202
Bestimmung					
1	4,2	100,0	15,5	1,2	0,1
2	4,1	100,0	15,6	1,1	0,1
3	4,5	100,0	15,4	1,0	0,1

Die Auswertung dieser beiden Spektren ergab, daß das hier dargestellte 1,2-Diphenyläthanol-1-d zu

4,1 Gew % nicht deuteriert und zu

95,9 Gew % deuteriert war.

Als Mittelwert aus diesen beiden Bestimmungen ergab sich, daß das hier dargestellte 1,2-Diphenyläthanol-1-d zu

3,6 Gew % nicht deuteriert und zu

96,4 Gew % deuteriert war.

Die Genauigkeit dieser Werte wird auf $\pm 1\%$ (absolut) geschätzt.

3.3.1.4. Alkoholische Lösungen der von 3.3.1.1. bis 3.3.1.3. dargestellten 1,2-Diphenyläthanole

Alle Lösungen wurden bei 20°C hergestellt.

Das verwendete absolute Äthanol war analyserein.

3.3.1.4.1.

Es wurden 230,3 mg 1,2-Diphenyläthanol in einen 50 ml-Meßkolben eingewogen und mit Äthanol auf 50 ml aufgefüllt. Diese Lösung enthielt also

$$2,32 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

an 1,2-Diphenyläthanol.

3.3.1.4.2.

Von der unter 3.3.1.4.1. dargestellten Lösung wurden 5 ml mit einer Vollpipette entnommen und mit Äthanol in einen 50 ml-Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt. Diese Lösung enthielt also

$$2,32 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$$

an 1,2-Diphenyläthanol.

3.3.1.4.3.

Es wurden 4,6 mg 1,2-Diphenyläthanol in einen 100 ml-Meßkolben eingewogen und mit Äthanol auf 100 ml aufgefüllt. Diese Lösung enthielt also

$$2,32 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$$

an 1,2-Diphenyläthanol.

3.3.1.4.4.

Es wurden 2229,7 mg 1,2-Diphenyläthanol-1-d in einen 10 ml Meßkolben eingewogen und mit Äthanol auf 10 ml aufgefüllt. Diese Lösung enthielt also

$$1,12 \text{ Mol/l}$$

an 1,2-Diphenyläthanol-1-d.

3.3.1.4.5.

Es wurden 4,3 mg 1,2-Diphenyläthanol-1-d in einen 100-ml-Meßkolben eingewogen und mit Äthanol auf 100 ml aufgefüllt. Diese Lösung enthielt also

$$2,16 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$$

an 1,2 Diphenyläthanol-1-d.

3.3.1.4.6.

Es wurden 230,2 mg (+)-1,2-Diphenyläthanol in einen 50 ml-Meßkolben eingewogen und mit Äthanol auf 50 ml aufgefüllt. Diese Lösung enthielt also

$$2,32 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

an (+)-1,2-Diphenyläthanol.

Von dieser Lösung wurde bei verschiedenen Lichtwellenlängen und bei 25,0°C die spezifische optische Drehung bestimmt. Das diente gleichzeitig zur Kontrolle der unter 3.3.1.2. vorgenommenen Razematenspaltung. Die spezifische optische Drehung berechnet sich nach der Gleichung⁵⁰⁾

$$\left[\alpha \right]_{\lambda}^{25^{\circ}\text{C}} = \frac{\alpha \cdot 100}{d \cdot c} \quad (6)$$

wobei α die gemessene optische Drehung, c die Konzentration an (+)-1,2-Diphenyläthanol in g/100 ml Lösung, d die Schichtdicke der Lösung in dm und λ die Wellenlänge des verwendeten polarisierten Lichtes sind.

Der absolute Fehler der spezifischen optischen Drehung berechnet sich nach der Gleichung (15)

zu $\Delta \left[\alpha \right]_{\lambda}^{25^{\circ}\text{C}} = \pm 0,5$
 bis $\pm 0,7$ (siehe Tabelle 4)
 Dabei ist

$$\begin{aligned} \Delta \alpha &= 0,002^{\circ} \\ \Delta c &= 0,0002 \text{ g/100 ml} \\ \Delta d &= 10^{-3} \text{ dm} \end{aligned}$$

Tabelle 4

λ [nm]	α [°] ge- mes- sen	α [°] Null- wert	α [°] korri- giert	$\left[\alpha \right]_{\lambda}^{25,0^{\circ}\text{C}}$ [°]	$\left[\alpha \right]_{\lambda}^{25^{\circ}\text{C}}$ [°] Li- tera- tur ⁴³⁾	[%] Abwei- chung vom Litera- turwert
589	0,232	-0,001	0,233	50,7 $\pm$ 0,5	52,8	-4,0
578	0,245	0,001	0,244	53,1 $\pm$ 0,5	55,3	-4,0
546	0,285	0,002	0,283	61,6 $\pm$ 0,5	64,09	-3,9
436	0,541	0,004	0,537	116,6 $\pm$ 0,6	120,8	-3,5
365	0,980	0,007	0,973	211,4 $\pm$ 0,7	-	-

Die spezifische optische Drehung des unter 3.3.1.2. darge-
 stellten (+)-1,2-Diphenyläthanolis liegt also, wie Tabelle 4
 zeigt, im Durchschnitt um 3,9% zu niedrig.

3.3.1.5. Alkoholische Stilbenlösungen

Das trans-Stilben wurde zweimal aus absolutem Äthanol umkristallisiert.

$F_p = 123^{\circ}\text{C}$ (Literatur³⁸): $F_p = 124^{\circ}\text{C}$)

Volumina wurden mit Vollpipetten abgemessen; das verwendete Äthanol war absolut und analysenrein.

3.3.1.5.1.

Bei 20°C wurden 21,6 mg Stilben in einem 50 ml-Meßkolben eingewogen und dieser mit Äthanol auf 50 ml aufgefüllt.

Mit einer Vollpipette wurden dieser Lösung 20 ml entnommen und in einen 50 ml-Meßkolben mit Äthanol auf 50 ml aufgefüllt. Diese Lösung enthielt

$$9,58 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$$

Stilben.

3.3.1.5.2.

Bei 20°C wurden 21,4 mg Stilben in einen 50 ml-Meßkolben eingewogen und dieser mit Äthanol auf 50 ml aufgefüllt.

Mit einer Vollpipette wurden dieser Lösung 20 ml entnommen und in einen 50 ml Meßkolben mit Äthanol auf 50 ml aufgefüllt. Diese Lösung enthielt

$$9,50 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$$

Stilben.

3.3.1.5.3.

Aus absolutem analysenreinen Äthanol, den unter 3.3.1.6.1. und 3.3.1.6.2. dargestellten Schwefelsäuren und den unter 3.3.1.5.1. und 3.3.1.5.2. dargestellten alkoholischen Stilbenlösungen wurden stilbenhaltige Schwefelsäure-Alkohol-Gemische dargestellt. Die Volumina wurden mit Vollpipetten abgemessen und unter Kühlung (0°C) in der Reihenfolge Alkohol (5 ml), Schwefelsäure (20 ml), alkoholische Stilben-

lösung (5 ml) zusammengegeben. Es entstanden vier Lösungen, von denen bei 25,0°C die Lichtabsorption A bei einer Wellenlänge von 332,0 nm gemessen wurde.

Die jeweils zwei Meßwerte für die Absorption des Stilbens bei einer Säurekonzentration und einer Stilbenkonzentration erklären sich daraus, daß für jede Konzentration die Absorption bei zwei verschiedenen Einstellungen des Meßgerätes bestimmt wurde.

Tabelle 5		
H ₂ SO ₄ [Mol/l]	Stilben 10 ⁻⁴ [Mol/l]	A
6,81	1,58	0,320
		0,318
	1,59	0,338
		0,340
7,18	1,58	0,337
		0,340
	1,59	0,363
		0,360

Das hier beobachtete Ansteigen der Absorption mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration wird als Meßfehler gewertet, da bei 332,0 nm nicht in einem Absorptionsmaximum, sondern in einer steil ansteigenden Flanke eines Maximums gemessen wurde. Ferner zeigten Absorptionsmessungen von den in dieser Arbeit verwendeten Alkohol-Schwefelsäuremischungen, die etwa $4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l Stilben enthielten, in einem Absorptionsmaximum bei 295,5 nm einen solchen Effekt nicht.

Aus diesen gemessenen Absorptionswerten wurde mit Hilfe des BOUGUER-LAMBERT-BEER'schen Gesetzes⁵¹⁾

$$A = c \cdot \epsilon \cdot d \quad (7)$$

der Mittelwert der Absorption zu

$$A = 0,339 \pm 0,006$$

bestimmt. - Der mittlere Fehler dieses Mittelwertes wurde nach Gleichung (14) berechnet.

Genauere Einzelheiten über UV-Messungen siehe 3.3.2.

3.3.1.6. Darstellung von Schwefelsäuren verschiedener Konzentrationen

Bidestilliertes Wasser, konzentrierte (95-97%), analysenreine Schwefelsäure und absoluter, analysenreiner Alkohol wurden unter Kühlung in einem Eis/Wasser-Bad zusammengegeben.

Der Gehalt der Schwefelsäurelösungen wurde wie folgt bestimmt: Aus der Säurelösung wurden bei 20°C mit einer Vollpipette 10 Milliliter entnommen und in einem 1l-Meßkolben mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt. Aus dieser verdünnten Säurelösung wurden jeweils 5 ml-Proben mit einer Vollpipette entnommen und mit eingestellter 0,1 n Natronlauge gegen Tashiro-Mischindikator titriert. Dieses Verfahren hatte den Vorteil, daß die Milliliter verbrauchter 0,1 n Natronlauge direkt der Konzentration der Schwefelsäure in Mol pro Liter in der konzentrierten Lösung entsprachen.

Der Fehler dieser Bestimmungsmethode, der alle anderen überwog, entspricht einem Tropfen 0,1 n Natronlauge, also gilt in guter Näherung als Fehler

$$0,03 \text{ ml } 0,1 \text{ n NaOH} \hat{=} 0,03 \text{ Mol/l H}_2\text{SO}_4$$

Aus bidestilliertem Wasser und analysenreiner Schwefelsäure wurden vier verschieden konzentrierte Schwefelsäuren hergestellt. In der folgenden Tabelle sind sie aufgeführt.

Tabelle 6				
Säure	Anzahl der Titratione	Mittelwert 0,1n NaOH [ml]	H ₂ SO ₄ [Mol/l]	H ₂ SO ₄ [Gew %]
1	3	9,85	9,85 $\pm$ 0,03	63,1 $\pm$ 0,1
2	2	10,50	10,50 $\pm$ 0,03	65,9 $\pm$ 0,1
3	2	10,92	10,92 $\pm$ 0,03	67,6 $\pm$ 0,1
4	3	12,00	12,00 $\pm$ 0,03	72,0 $\pm$ 0,1

Werden diese vier Schwefelsäuren mit absolutem, analysenreinem Athanol in Volumenverhältnis 2:1 gemischt, so ergibt die Gehaltsbestimmung (Volumina mit Vollpipetten bestimmt):

Tabelle 7			
Verwendete Säure	Anzahl der Titrationen	Mittelwert 0,1n NaOH [ml]	H ₂ SO ₄ [Mol/l]
1	2	6,81	6,81 $\pm$ 0,03
2	4	7,18	7,18 $\pm$ 0,03
3	4	7,41	7,41 $\pm$ 0,03
4	3	8,04	8,04 $\pm$ 0,03

3.3.2. Messung der Dehydratisierungsgeschwindigkeit mit Hilfe der UV-Absorption von trans-Stilben

Allgemein wurde bei der Herstellung der Reaktionslösungen wie folgt verfahren:

Alle Volumina wurden mit Vollpipetten abgemessen.

Bei den kinetischen Messungen Nr. 1 bis 8 bei Zimmertemperatur und Nr. 9 bis 16 bei 0°C (Eis/Wasser-Bad) wurden in einem Erlenmeyerkolben zu 5 ml absolutem Athanol 20 ml der Schwefelsäure hinzugegeben, die in den Versuchen 3.3.1.6. dargestellt worden war. Dann wurden 5 ml der unter 3.3.1.4.1. bis 3.3.1.4.3. und 3.3.1.4.5. dargestellten alkoholischen 1,2-Diphenyläthanollösungen hinzugegeben und intensiv gerührt.

Aus technischen Gründen konnten erst die fertigen Reaktionslösungen in die Meßküvetten eingefüllt und vermessen werden. Da das stets einige Minuten dauerte, konnte bei den Messungen 9 bis 11 die Umsetzung während der ersten Halbwertszeit nicht verfolgt werden.

Die kinetischen Messungen selbst wurden bei Lichtwellenlängen von 291,0; 295,5 und 332,0 nm in einer 1 cm-Küvette bei $25,0^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Bei diesen Wellenlängen absorbierte nur das trans-Stilben und nicht das 1,2-Diphenyläthanol.

Bei den hier verwendeten Reaktionslösungen lag bei 295,5 nm das breite Maximum der A-Absorptionsbande des trans-Stilbens.⁴⁵⁾

Die Wellenlängen 291,0 nm und 332,0 nm entsprachen keinem Maximum, sondern lagen auf den Flanken der A-Absorptionsbande, die eine starke Steigung besitzen. Daher war hier mit einem größeren Meßfehler zu rechnen. - Die Wellenlänge von 332,0 nm wurde für Messungen gewählt, bei denen die Konzentration an entstehendem trans-Stilben so hoch war, daß die beiden Maxima der A-Absorptionsbande, die bei 295,5 und 307,5 nm liegen, außerhalb des Anzeigebereichs des UV-Gerätes lagen.

Alle Messungen wurden gegen eine Vergleichslösung aufgenommen, deren Alkohol/Schwefelsäure-Konzentration der Reaktionslösung entsprach. Die Vergleichslösungen absorbierten bei Lichtwellenlängen von 291,0; 295,5 und 332,0 nm nicht.

Es wurde bei den kinetischen Messungen zur säurekatalysierten Dehydratisierung des 1,2-Diphenyläthanol vorausgesetzt, daß sich im Laufe der Reaktion alles 1,2-Diphenyläthanol, ohne Nebenreaktionen einzugehen, quantitativ zu trans-Stilben umsetzt.²⁵⁾

Es sei hier vorweggenommen, daß die Dehydratisierung eine Reaktion erster oder pseudo-erster Ordnung war. Also gilt die Gleichung⁵²⁾

$$kt = \ln a - \ln(a-x), \quad (8)$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante, t die Reaktionszeit, a die Anfangskonzentration und x die Menge des umgesetzten 1,2-Diphenyläthanol sind.

Nach obiger Voraussetzung gilt

$$\begin{aligned} a &= [1,2\text{-Diphenyläthanol}]_{t=0} = [\text{trans-Stilben}]_{t=\infty} \\ x &= [1,2\text{-Diphenyläthanol}]_{\text{umgesetzt}} = [\text{trans-Stilben}]_{\text{entstand.}} \end{aligned}$$

Aus der Gleichung (7) für die Absorption A folgt, da

d = 1 cm ist,

$$A_t = \epsilon [\text{trans-Stilben}]_{\text{entstanden'}}$$

$$A_{\infty} = \epsilon [\text{trans-Stilben}]_{t=\infty}$$

Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich

$$kt = \ln \left([\text{trans-Stilben}]_{t=\infty} \cdot \epsilon \right) - \ln(A_{\infty} - A_t) \quad (9)$$

Die graphische Darstellung der Funktion $\log(A_{\infty} - A_t) = f(t)$ war in den hier durchgeführten Versuchen eine Gerade mit der Steigung $\tan \alpha = -k/2,303$, aus der die Geschwindigkeitskonstante k berechnet wurde.⁴⁶⁾

Der mittlere Fehler der Geschwindigkeitskonstanten k wurde, soweit es die Zeit und die Konzentration betraf, nach der Gleichung (16) berechnet.

Der Fehler für Temperaturabweichungen konnte nicht berechnet werden, weil die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k nicht bestimmt wurde. Es wird geschätzt, daß die Temperaturabweichung $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ nicht überschritt. Damit beträgt der Temperaturfehler etwa $\pm 2\%$.

Der Gesamtfehler der Geschwindigkeitskonstanten k ist die Summe aus dem nach Gleichung (16) berechneten und dem geschätzten Temperaturfehler.

3.3.2.1. Durchführung der Messungen

3.3.2.1.1. Konzentration an 1,2-Diphenyläthanol etwa 10^{-5} Mol/l

30 ml der Reaktionslösung enthielten 5 ml der unter 3.3.1.4.3. und 3.3.1.4.5. dargestellten 1,2-Diphenyläthanolösungen. Daher betrug die Konzentration an 1,2-Diphenyläthanol $3,88 \cdot 10^{-5}$ Mol/l oder an 1,2-Diphenyläthanol-1-d $3,61 \cdot 10^{-5}$ Mol/l.

Um die Absorptionswerte A_t der Versuche auswerten zu können, war es notwendig, die Endabsorption A_{∞} des entstandenen trans-Stilbens zu kennen. Diese wurde bestimmt, indem bei mehreren Versuchen die Endabsorption A_{∞} gemessen wurde, nachdem die Reaktionslösungen mindestens zehn Halbwertszeiten bei $25,0^{\circ}\text{C}$ gestanden hatten. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 8

Messung Nr.	Wellen- länge [nm]	ROH [Mol/l] 10^{-5}	Reaktions- zeit [h]	A ∞
3	295,5	3,88	24	1,127
7			22	1,131
10			4	1,134
4		3,61	23	1,018
8			24	1,070
11			23	1,031
5	291,0	3,88	18	1,057
6		3,61	17	0,978

Aus den so gewonnenen Werten für A ∞ wurde mit Hilfe der Gleichung (7) der Mittelwert für A ∞ bei den beiden verschiedenen Lichtwellenlängen bestimmt. Nach Gleichung (14) wurde die mittlere Abweichung von diesem Mittelwert berechnet.

Für Messungen bei einer Lichtwellenlänge von 295,5 nm galt (Messungen 1-4 und 7-11):

$$\begin{aligned} [\text{trans-Stilben}] &= 3,88 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l} \hat{=} A_{\infty} = 1,125 \pm 0,008 \\ [\text{trans-Stilben}] &= 3,61 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l} \hat{=} A_{\infty} = 1,047 \pm 0,008 \end{aligned}$$

Für Messungen bei einer Lichtwellenlänge von 291,0 nm galt (Messungen 5 und 6):

$$\begin{aligned} [\text{trans-Stilben}] &= 3,88 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l} \hat{=} A_{\infty} = 1,054 \pm 0,003 \\ [\text{trans-Stilben}] &= 3,61 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l} \hat{=} A_{\infty} = 0,983 \pm 0,003 \end{aligned}$$

Bei den folgenden Versuchen wurde die Fehlerabschätzung für die Geschwindigkeitskonstante k mit Hilfe der Gleichung (16) und der angenommenen Temperaturabweichung von $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Der Zeitfehler betrug $\pm 0,8\%$, der Konzentrationsfehler für 1,2-Diphenyläthanol $\pm 3\%$ und der für trans-Stilben $\pm 0,8\%$ entsprechend dem oben ermittelten mittleren Fehler für A.

Für 1,2-Diphenyläthanol als Ausgangsverbindung erhält man für verschiedene Schwefelsäurekonzentrationen die folgenden Geschwindigkeitskonstanten k_H :

Tabelle 9		
Messung Nr.	H ₂ SO ₄ [Mol/l]	k _H [sec ⁻¹]
1	6,81	(3,74±0,28) · 10 ⁻⁵
3	7,18	(1,04±0,10) · 10 ⁻⁴
5	7,41	(2,12±0,22) · 10 ⁻⁴
7	7,41	(2,14±0,22) · 10 ⁻⁴
9	8,04	(1,07±0,11) · 10 ⁻³
10	8,04	(1,09±0,08) · 10 ⁻³

Die Geschwindigkeitskonstanten der Dehydratisierung von 1,2-Diphenyläthanol-1-d sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Da der eingesetzte Alkohol nur zu 96,4 ± 1,0)% deuteriert war, wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_D entsprechend graphisch korrigiert.

Tabelle 10			
Messung Nr.	H ₂ SO ₄ [Mol/l]	k _D [sec ⁻¹]	k _D , Korr [sec ⁻¹]
2	6,81	(3,07±0,22) · 10 ⁻⁵	(3,05±0,22) · 10 ⁻⁵
4	7,18	(0,83±0,07) · 10 ⁻⁴	(0,82±0,07) · 10 ⁻⁴
6	7,41	(1,89±0,17) · 10 ⁻⁴	(1,88±0,17) · 10 ⁻⁴
8	7,41	(1,78±0,15) · 10 ⁻⁴	(1,77±0,15) · 10 ⁻⁴
11	8,04	(0,84±0,07) · 10 ⁻³	(0,82±0,07) · 10 ⁻³

3.3.2.1.2. Konzentration an 1,2-Diphenyläthanol etwa 10^{-4} Mol/l

30 ml der Reaktionslösung enthielten 5 ml der unter 3.3.1.4.2. dargestellten 1,2-Diphenyläthanol-Lösung. Daher betrug die Konzentration an 1,2-Diphenyläthanol $3,88 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

Alle Messungen wurden bei einer Lichtwellenlänge von 332,0 nm durchgeführt.

Die Endabsorption des entstandenen trans-Stilbens A_{∞} wurde mit Hilfe der Gleichungen (7) aus dem Mittelwert der im Versuch 3.3.1.5.3. gemessenen Absorptionswerte berechnet.

Es gilt

$$A_{\infty} = 0,831 \pm 0,015$$

Die Fehlerabschätzung für die Geschwindigkeitskonstante k wurde mit Hilfe der Gleichung (16) und der angenommenen Temperaturabweichung von $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Der Zeitfehler betrug $\pm 0,8\%$, der Konzentrationsfehler für 1,2-Diphenyläthanol $\pm 0,2\%$ und der für trans-Stilben $\pm 2\%$ entsprechend dem oben ermittelten mittleren Fehler für A_{∞}

Tabelle 11

Messung Nr.	H ₂ SO ₄ [Mol/l]	k _H [sec ⁻¹]
12	6,81	$(4,22 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$
13	7,18	$(1,21 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$
14	7,18	$(1,26 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$

3.3.2.1.3. Konzentration an 1,2-Diphenyläthanol etwa 10^{-3} Mol/l

30 ml der Reaktionslösung enthielten 5 ml der unter 3.3.1.4.1. dargestellten 1,2-Diphenyläthanol-Lösung. Daher betrug die Konzentration an 1,2-Diphenyläthanol $3,88 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

Alle Messungen wurden bei einer Lichtwellenlänge von 332,0 nm durchgeführt.

Die Endabsorption des entstandenen trans-Stilbens A_{∞} wurde mit Hilfe der Gleichung (7) aus dem Mittelwert der im Versuch 3.3.1.5.3. gemessenen Absorptionswerte berechnet. Es gilt:

$$A_{\infty} = 8,310 \pm 0,150.$$

Die Fehlerabschätzung für die Geschwindigkeitskonstante k wurde wie unter 3.3.2.1.2. durchgeführt. Nur wurde hier für den Konzentrationsfehler für 1,2-Diphenyläthanol $\pm 0,4\%$ eingesetzt.

Tabelle 12

Messung Nr.	H ₂ SO ₄ [Mol/l]	k _H [sec ⁻¹]
15	6,81	$(5,00 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$
16	7,18	$(1,47 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$

3.3.2.2. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die graphische Darstellung der Funktion $\log (A_{\infty} - A_t) = f(t)$ ergab bei den hier durchgeführten Versuchen unabhängig von der Konzentration des 1,2-Diphenyläthanol und unabhängig von der Schwefelsäurekonzentration immer eine Gerade.⁴⁶⁾ Die säurekatalysierte Dehydratisierung des 1,2-Diphenyläthanol zu trans-Stilben ist also eine Reaktion

erster oder pseudo-erster Ordnung. Das gilt natürlich nur unter der unter 3.3.2. gemachten Voraussetzung, daß sich 1,2-Diphenyläthanol quantitativ zu trans-Stilben umsetzt.

Betrag die Konzentration an 1,2-Diphenyläthanol $3,88 \cdot 10^{-5}$ Mol/l und die an 1,2-Diphenyläthanol-1-d $3,61 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, so ergaben sich für die Geschwindigkeitskonstanten k_H und k_D und für die aus ihnen folgenden kinetischen Isotopeneffekte $k_H/k_{D,Korr}$ bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen die in der Tabelle 13 aufgeführten Werte.

Tabelle 13				
Messung Nr.	H ₂ SO ₄ [Mol/l]	k _H [sec ⁻¹]	k _{D,Korr} [sec ⁻¹]	k _H / k _{D,Korr}
1, 2	6,81	$(3,74 \pm 0,28) \cdot 10^{-5}$	$(3,05 \pm 0,22) \cdot 10^{-5}$	1,23
3, 4	7,18	$(1,04 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	$(0,82 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$	1,27
5, 6	7,41	$(2,12 \pm 0,22) \cdot 10^{-4}$	$(1,88 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$	1,13
7, 8	7,41	$(2,14 \pm 0,22) \cdot 10^{-4}$	$(1,77 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	1,21
9, 10 11	8,04 8,04	$(1,07 \pm 0,11) \cdot 10^{-3}$ $(1,07 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$	$(0,82 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$	1,32

Der kinetische Isotopeneffekt beträgt unabhängig von der Schwefelsäurekonzentration im Mittel

$$k_H/k_D = 1,26 \pm 0,03.$$

Die mittlere Abweichung dieses Mittelwertes wurde nach Gleichung (14) berechnet. -

Der kinetische Isotopeneffekt $k_H/k_D = 1,13$ aus den Versuchen Nr.5 und 6 (bei 291,0 nm gemessen) wurde hier nicht berücksichtigt, da er aus der Meßreihe herausfällt.

Ferner zeigten die Versuche, daß die Geschwindigkeit der Dehydratisierung um den Faktor 1,2 zunahm, wenn die Konzentration an 1,2-Diphenyläthanol um das Zehnfache erhöht wurde. Die Reaktionsordnung änderte sich dabei nicht.

Tabelle 14		1,2-Diphenyläthanol		
		$3,88 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$	$3,88 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$	$3,88 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$
Messung Nr.	H_2SO_4 [Mol/l]	k_H [sec $^{-1}$]	k_H [sec $^{-1}$]	k_H [sec $^{-1}$]
1, 12, 15	6,81	$(3,74 \pm 0,28) \cdot 10^{-5}$	$(4,22 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$	$(5,00 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$
1, 13, 16	7,18	$(1,04 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	$(1,21 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$	$(1,47 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$
14	7,18	-	$(1,26 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$	-

Vergleicht man in den Tabellen 13 und 14 die Doppelmessungen 1/7, 6/8, 9/10 und 13/14, so sieht man, daß die Abweichung zwischen ihnen geringer ist als der berechnete mittlere Fehler des Einzelwertes.

3.3.3. Messung der Razemisierungsgeschwindigkeit

Allgemein wurde bei der Herstellung der Reaktionslösungen wie folgt verfahren:

Alle Volumina wurden mit Vollpipetten abgemessen.

In einem Erlenmeyerkolben, der mit einem Eis/Wasser-Bad auf 0°C gekühlt wurde, wurden zu 5 ml absolutem analysenreinen 1,2-Diphenyläthanol 20 ml der Schwefelsäuren 1 und 2 gegeben, die in dem Versuch 3.3.1.6. dargestellt worden waren. Dann wurden 5 ml Wasser unter 3.3.1.4.6. hergestellten alkoholischen (+)-1,2-Diphenyläthanol-Lösung hinzugegeben und intensiv gerührt.

In dieser Reaktionslösung betrug die Konzentration an (+)-1,2-Diphenyläthanol- $3,88 \pm 10^{-3}$ Mol pro Liter.

Alle Messungen wurden bei $25,0^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Wellenlänge des polarisierten Lichtes betrug 365 nm.

Aus technischen Gründen konnten erst die fertigen Reaktionslösungen in die Meßküvetten eingefüllt und vermessen werden. Da das stets einige Minuten dauerte, konnten die ersten beiden Halbwertszeiten der Razemisierung meist nicht verfolgt werden.

Es sei vorweggenommen, daß die Razemisierung eine Reaktion erster oder pseudo-erster Ordnung war. Es gilt also wie bei den Versuchen unter 3.3.2.

$$kt = \ln a - \ln(a-x) \quad (8)$$

Sind die gemessenen optischen Drehwinkel zur Zeit $t = 0$, α_0 und zur Zeit t α_t , so gilt, weil nach Gleichung (6) a direkt proportional zu α_0 und $(a-x)$ direkt proportional zu α_t ist,

$$kt = \ln \alpha_0 - \ln \alpha_t \quad (10)$$

Die graphische Darstellung der Funktion $(3,000 + \lg \alpha_t) = f(t)$ war eine Gerade mit der Steigung $\text{tg } \alpha = -k/2,303$, aus der die Geschwindigkeitskonstante k berechnet wurde.⁴⁶⁾

Der wahrscheinliche mittlere Fehler der Geschwindigkeitskonstanten k wurde wieder nach Gleichung (16) analog den Versuchen unter 3.3.2. berechnet. Auch für den Temperaturfehler wurden dieselben Annahmen gemacht und ebenso verfahren wie bei 3.3.2. Der Zeitfehler wurde auf $\pm 0,8\%$, der Konzentrationsfehler an eingesetztem (+)-1,2-Diphenyläthanol auf $\pm 0,2\%$ und der Meßfehler in α_t auf $\pm 2\%$ geschätzt. Dabei muß angenommen werden, daß (+)-1,2-Diphenyläthanol in dem hier verwendeten Reaktionsmedium dieselbe optische Drehung besitzt, wie in Äthanol. In diesem Falle ist also $\alpha_0 = 0,162$ (siehe Tabelle 4).

Daß bei diesen Reaktionen ein geringer Teil des (+)-1,2-Diphenyläthanol zu trans-Stilben dehydratisierte, wurde nicht berücksichtigt.

Die Razemisierung verlief bei allen Versuchen vollständig.

Die Tabelle 15 gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 15

Messung Nr.	H ₂ SO ₄ [Mol/l]	k [sec ⁻¹]
17	6,81	(2,79 _{+0,39}) · 10 ⁻³
18		(3,14 _{+0,24}) · 10 ⁻³
19	7,18	(5,59 _{+0,48}) · 10 ⁻³
20		(5,26 _{+1,08}) · 10 ⁻³

3.3.4. Präparative Versuche mit 1,2-Diphenyläthanol-1-d

Allgemein wurde bei der Herstellung der Reaktionslösungen und bei ihrer Aufarbeitung wie folgt verfahren:

Alle Volumina für die Reaktionslösungen wurden mit Vollpipetten abgemessen.

Unter Kühlung in einem Eis/Wasser-Bad wurden in einem luftdicht verschließbaren ERLLENMEYERkolben zu 29 ml absoluten Äthanol 60 ml der Schwefelsäure gegeben, die in den Versuchen 3.3.1.6. hergestellt worden war. Dann wurde 1 ml der unter 3.3.1.4.4. dargestellten alkoholischen Lösung von 1,2-Diphenyläthanol-1-d hinzugefügt und der Erlenmeyerkolben mit der Reaktionslösung, die nun $1,24 \cdot 10^{-2}$ Mol pro Liter 1,2-Diphenyläthanol-1-d enthielt, in ein Wasserbad von 25,0°C gestellt und die Lösung gerührt. Der Temperatureausgleich zwischen der Lösung und dem Wasserbad trat innerhalb von vier Minuten ein.

Da das in der Reaktionslösung enthaltene Äthanol nicht ausreichte, das gesamte trans-Stilben in Lösung zu halten, schied sich nach einiger Zeit, deren Dauer von der Schwefelsäurekonzentration abhängig war, trans-Stilben ab. Das hatte den Vorteil, daß es weiteren Reaktionen - wie erneuter Protonisierung und Hydratisierung - entzogen war.

Nach einer gewissen Zeit, deren Dauer sich in etwa nach den aus den Versuchen 3.3.2. bestimmbar Halbwegszeiten für die Dehydratisierung des 1,2-Diphenyläthanol-1-d richtete, wurde der Erlenneyerkolben aus dem Temperaturbad entfernt und sein Inhalt unter intensivem Rühren in 400 ml eines Eis/Wasser-Gemisches geschüttet. Dieses wurde - immer in Gegenwart von Eis - viermal ausgeäthert. Die vereinigten, auf 0°C gekühlten organischen Phasen wurden dreimal mit einer gesättigten, wäßrigen $\text{NaHCO}_3/\text{NaCl}$ -Lösung und dreimal mit einer gesättigten, wäßrigen NaCl -Lösung gewaschen und dann über $\text{MgSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ getrocknet. Danach wurde der Äther im Vakuum abdestilliert.

Das trans-Stilben wurde entweder durch fraktionierte Kristallisation mit Äthanol/Wasser als Lösungsmittel oder durch Säulenchromatographie von dem noch vorhandenen 1,2-Diphenyläthanol-1-d abgetrennt, das eine längere Retentionszeit als das Olefin hatte. - Chromatographiert wurde über 18 g Kieselgel S mit Benzol als Fließmittel.

Es konnte gezeigt werden, daß durch diese Art der Chromatographie 1,2-Diphenyläthanol nicht dehydratisiert und (+)-1,2-Diphenyläthanol nicht racemisiert wurde.

Die Mengen des trans-Stilbens und des zurückgewonnenen 1,2-Diphenyläthanol-1-d (etwa 2-3%) entsprachen der Menge des eingesetzten 1,2-Diphenyläthanol-1-d.

3.3.4.1. Durchführung der Versuche

Die von der Literatur angegebenen Fließpunkte der einzelnen undeutierten Substanzen seien als Richtgrößen noch einmal aufgeführt:

1,2-Diphenyläthanol

Fp = 62°, 66-67°C³⁷⁾

trans-Stilben

Fp = 124°C³⁸⁾

1. Versuch:

Die Reaktionslösung hatte eine Schwefelsäurekonzentration von 6,81 Mol/l.

Die Reaktionsdauer betrug 387 Minuten.

Das dargestellte Gemisch von deuteriertem trans-Stilben und 1,2-Diphenyläthanol-1-d wurde in zwei Teile aufgeteilt:

Der eine Teil wurde direkt chromatographisch getrennt und ergab

trans-Stilben-1-d (Massenspektrum Nr.6); $F_p = 120^{\circ}\text{C}$

1,2-Diphenyläthanol-1-d; $F_p = 60-62^{\circ}\text{C}$

Der andere Teil wurde unter Erhitzen in einem Äthanol/Wasser-Gemisch (1/1) gelöst. Beim Abkühlen fiel trans-Stilben aus, das noch einmal aus Äthanol/Wasser (1:1) umkristallisiert wurde.

trans-Stilben-1-d (Massenspektrum Nr.7); $F_p = 120-123^{\circ}\text{C}$

Aus den Mutterlaugen wurden Äthanol und Wasser im Vakuum abdestilliert und der Rückstand chromatographisch getrennt.

trans-Stilben-1-d (Massenspektrum Nr.8); $F_p = 115^{\circ}\text{C}$

1,2-Diphenyläthanol-1-d (Massenspektrum Nr.9); $F_p = 60-62^{\circ}\text{C}$

2. Versuch:

Die Reaktionslösung hatte eine Schwefelsäurekonzentration von 7,18 Mol/l.

Die Reaktionsdauer betrug 193 Minuten.

Das dargestellte Gemisch von deuteriertem trans-Stilben und 1,2-Diphenyläthanol-1-d wurde nur chromatographisch getrennt.

trans-Stilben-1-d (Massenspektrum Nr.10); $F_p = 118^{\circ}\text{C}$

Dieses Olefin wurde noch einmal aus Äthanol/Wasser (1:1)

umkristallisiert:

trans-Stilben-1-d (Massenspektrum Nr.11); $F_p = 122^{\circ}\text{C}$

Wurde das Olefin zum zweiten Male aus Äthanol/Wasser (1:1) umkristallisiert, so ergab sich

trans-Stilben-1-d (Massenspektrum Nr.12); Fp = 121-123°C

Die chromatographische Trennung ergab ferner

1,2-Diphenyläthanol-1-d (Massenspektrum Nr.13); Fp = 62-64°C

3.Versuch:

Die Reaktionslösung hatte eine Schwefelsäurekonzentration von 7,41 Mol/l.

Die Reaktionsdauer betrug 107 Minuten.

Das dargestellte Gemisch von deuteriertem trans-Stilben und 1,2-Diphenyläthanol-1-d- wurde nur chromatographisch getrennt.

trans-Stilben-1-d (Massenspektrum Nr.14); Fp = 115°C

Dieses Olefin wurde noch einmal aus Äthanol/Wasser (1:1) umkristallisiert:

trans-Stilben-1-d (Massenspektrum Nr.15); Fp = 120-122°C

Wurde das Olefin ein zweites Mal aus Äthanol/Wasser (1:1) umkristallisiert, so ergab sich

trans-Stilben-1-d (Massenspektrum Nr.16); Fp = 120-122°C

Die chromatographische Trennung ergab ferner

1,2-Diphenyläthanol-1-d (Massenspektrum Nr.17); Fp = 62-64°C

4.Versuch:

Die Reaktionslösung hatte eine Schwefelsäurekonzentration von 8,04 Mol/l.

Die Reaktionsdauer betrug 15 Minuten.

Im Gegensatz zu der weiter oben beschriebenen allgemeinen Versuchsführung wurde hier 1 Milliliter alkoholischer 1,2-Diphenyläthanol-1-d-Lösung zu dem Reaktionsmedium unter intensivem Rühren zugegeben, nachdem dieses bereits auf 25,0°C thermostatisiert worden war.

Das dargestellte Gemisch von deuteriertem trans-Stilben und 1,2-Diphenyläthanol-1-d wurde in zwei Teile aufgeteilt.

Der eine Teil wurde direkt chromatographisch getrennt und ergab

trans-Stilben-1-d (Massenspektrum Nr.18); Fp = 120°C
1,2-Diphenyläthanol-1-d; Fp = 60-61°C

Der andere Teil wurde unter Erhitzen in einem Äthanol/Wasser-Gemisch (1:1) gelöst. Beim Abkühlen fiel trans-Stilben aus, das noch einmal aus Äthanol/Wasser (1:1) umkristallisiert wurde.

trans-Stilben-1-d (Massenspektrum Nr.19); Fp = 119-122°C

Aus den Mutterlaugen wurden im Vakuum Äthanol und Wasser abdestilliert und der Rückstand chromatographisch getrennt.

trans-Stilben-1-d (Massenspektrum Nr.20); Fp = 120°C
1,2-Diphenyläthanol-1-d (Massenspektrum Nr.21); Fp = 60-62°C.

Der Deuteriumgehalt des so dargestellten Stilbens-1-d und des zurückgewonnenen 1,2-Diphenyläthanol-1-d wurde nach der Methode von BIEMANN⁴⁴⁾ aus den Signalen der Molekulationen mit Hilfe der Massenspektroskopie bestimmt.

Die Signalintensitäten in den Massenspektren wurden mit Untergrundangaben korrigiert.

Alle Massenspektren, die aus den vorangegangenen Versuchen stammenden 1,2-Diphenyläthanol-1-d wurden mit einer Ionisierungsspannung von 13 eV und einer Empfindlichkeit von 0,1 V aufgenommen. Die Spektren zeigten kleine (M-2)-Signale. Da deren Intensität aber < 0,6 war, wurden sie vernachlässigt. Als Massenspektrum der undeuterierten Verbindung diente das Spektrum Nr.3.

Alle Massenspektren der aus den vorangegangenen Versuchen stammenden deuterierten Stilbene wurden mit einer Ionisierungsspannung von 8 eV und einer Empfindlichkeit von 30 mV aufgenommen. (M-2)-Signale traten nicht auf.

Das Massenspektrum Nr.5 ist das des nicht deuterierten trans-Stilbens. Es wurde mit einer Ionisierungsspannung von 8 eV und einer Empfindlichkeit von 0,3 V aufgenommen. Es zeigte keine (M-1)- und (M-2)-Signale. Herkunft des Stilbens siehe 3.3.1.5.; einmal aus Äthanol/Wasser (1:1) umkristallisiert. Fp = 122-123°C

Massenspektrum Nr.5				
m/e Be- stim- mung	Signalintensität			
	180	181	182	183
1	100,0	16,2	1,0	-
2	100,0	15,4	0,8	-
3	100,0	14,7	0,8	-

Massenspektrum Nr.6				
m/e Be- stim- mung	Signalintensität			
	180	181	182	183
1	2,6	100,0	15,4	0,6
2	2,0	100,0	16,5	0,6
3	2,8	100,0	15,3	0,6

Massenspektrum Nr.7				
m/e Be- stim- mung	Signalintensität			
	180	181	182	183
1	2,9	100,0	14,9	1,2
2	2,7	100,0	15,7	0,6
3	2,4	100,0	15,6	0,9
4	3,5	100,0	16,1	0,6

Massenspektrum Nr.8				
m/e Be- stim- mung	Signalintensität			
	180	181	182	183
1	2,9	100,0	15,4	0,8
2	2,8	100,0	15,0	0,8
3	3,0	100,0	15,0	0,8

Massenspektrum Nr.9				
m/e Be- stim- mung	Signalintensität			
	198	199	200	201
1	0,9	100,0	15,8	1,2
2	1,1	100,0	15,8	1,2
3	1,0	100,0	15,5	1,1

Massenspektrum Nr. 10

m/e	Signalintensität			
	180	181	182	183
Be- stim- mung				
1	2,2	100,0	15,9	0,8
2	3,0	100,0	16,1	0,8
3	2,5	100,0	15,5	0,6

Massenspektrum Nr. 11

m/e	Signalintensität			
	180	181	182	183
Be- stim- mung				
1	2,6	100,0	17,7	0,7
2	2,5	100,0	14,8	0,9
3	3,8	100,0	14,6	0,5

Massenspektrum Nr. 12

m/e	Signalintensität			
	180	181	182	183
Be- stim- mung				
1	1,7	100,0	17,5	0,7
2	1,7	100,0	18,2	0,7
3	1,7	100,0	17,0	0,7

Massenspektrum Nr. 13

m/e	Signalintensität			
	198	199	200	201
Be- stim- mung				
1	0,8	100,0	15,3	0,0
2	0,8	100,0	16,5	0,3
3	0,8	100,0	15,6	0,3

Massenspektrum Nr. 14

m/e	Signalintensität			
	180	181	182	183
Be- stim- mung				
1	2,5	100,0	15,3	0,4
2	2,3	100,0	15,4	0,4
3	2,2	100,0	14,9	0,4

Massenspektrum Nr. 15

m/e	Signalintensität			
	180	181	182	183
Be- stim- mung				
1	3,4	100,0	16,2	1,1
2	3,0	100,0	16,8	0,9
3	3,0	100,0	16,8	1,1

Massenspektrum Nr.16				
m/e Be- stim- mung	Signalintensität			
	180	181	182	183
1	2,2	100,0	15,0	0,9
2	2,3	100,0	15,2	0,9
3	2,3	100,0	14,5	0,9

Massenspektrum Nr.17				
m/e Be- stim- mung	Signalintensität			
	198	199	200	201
1	0,9	100,0	16,1	0,9
2	0,7	100,0	15,1	1,0
3	1,0	100,0	15,3	1,0

Massenspektrum Nr.18				
m/e Be- stim- mung	Signalintensität			
	180	181	182	183
1	3,0	100,0	15,6	0,6
2	2,7	100,0	14,5	0,6
3	2,8	100,0	15,9	0,6

Massenspektrum Nr.19				
m/e Be- stim- mung	Signalintensität			
	180	181	182	183
1	3,4	100,0	15,3	1,2
2	3,3	100,0	15,5	0,8
3	3,5	100,0	14,5	0,9

Massenspektrum Nr.20				
m/e Be- stim- mung	Signalintensität			
	180	181	182	183
1	2,6	100,0	14,6	0,5
2	2,8	100,0	15,9	0,5
3	2,4	100,0	16,2	0,5

Massenspektrum Nr.21				
m/e Be- stim- mung	Signalintensität			
	198	199	200	201
1	1,2	100,0	15,5	1,2
2	1,1	100,0	15,5	1,1
3	1,2	100,0	15,6	1,1

Die Auswertung der Massenspektren ergab die folgenden Werte:

Tabelle 16					
Ver- such Nr.	H ₂ SO ₄ [Mol/l]	Substanz	Massen- spektren Nr.	unde- teriert [Gew %]	deute- riert [Gew %]
1	6,81	trans-Stilben-1-d	5/6	2,4	97,6
			5/7	2,9	97,1
			5/8	2,8	97,2
		1,2-Diphenyläthanol-1-d	3/9	1,0	99,0
2	7,18	trans-Stilben-1-d	5/10	2,6	97,4
			5/11	2,9	97,1
			5/12	1,6	98,4
		1,2-Diphenyläthanol-1-d	3/13	0,8	99,2
3	7,41	trans-Stilben-1-d	5/14	2,0	98,0
			5/15	3,1	96,9
			5/16	2,3	97,7
		1,2-Diphenyläthanol-1-d	3/17	0,9	99,1
4	8,04	trans-Stilben-1-d	5/18	2,8	97,2
			5/19	3,2	96,8
			5/20	2,5	97,5
		1,2-Diphenyläthanol-1-d	3/21	1,2	98,8

3.3.4.2. Zusammenfassung der in der Versuchsreihe 3.3.4. gewonnenen Ergebnisse

In vier Versuchen wurde 1,2-Diphenyläthanol-1-d zu 97% bis 98% in einem schwefelsäurehaltigen Reaktionsmedium zu trans-Stilben dehydratisiert. Von dem entstandenen trans-Stilben und dem zurückgewonnenen 1,2-Diphenyläthanol-1-d wurden mit Hilfe der Massenspektroskopie die Signale der Molekütionen aufgenommen und nach der Methode von BIELAKN⁴⁴) ausgewertet. Dabei ergaben sich folgende Ergebnisse, die nicht von der Acidität des Reaktionsmediums oder der Trennung und Reinigung der Substanzen abhängig waren:

Das trans-Stilben-1-d war zu $(2,6 \pm 1,0)$ Gew % nicht deuteriert und zu $(97,4 \pm 1,0)$ Gew % deuteriert. Das ist in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten für das eingesetzte 1,2-Diphenyläthanol-1-d, die $(3,6 \pm 1,0)$ Gew % und $(96,4 \pm 1,0)$ Gew % betragen.

Das nach der Reaktion zurückgewonnene 1,2-Diphenyläthanol-1-d war etwas deuteriumreicher. Es war zu $(1,0 \pm 1)$ Gew % nicht deuteriert und zu $(99,0 \pm 1)$ Gew % deuteriert. Dieser Unterschied läßt sich dadurch erklären, daß die nicht deuterierte Verbindung schneller reagierte als die deuterierte.

11.4. Experimenteller Teil zur Desaminierung von 1,2-Diphenyläthylamin

11.4.1. Darstellung von Ausgangs- und Vergleichsverbindungen

11.4.1.1. Darstellung von Phenylelessigsäureanilid

Es wurde analog einer allgemeinen Arbeitsvorschrift vorgegangen³³⁾.

Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 14,0 g (0,10 Mol) Phenylelessigsäure und 18,0 g (0,15 Mol) Thionylchlorid dreißig Minuten lang gekocht. Danach wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum destilliert.

Einsatz: 14,0 g (0,10 Mol) Phenylelessigsäure, MG = 136,2

18,0 g (0,15 Mol) Thionylchlorid; MG = 119,0

Ausbeute: 13,9 g (0,09 Mol) Phenylelessigsäurechlorid

≈ 88% der Theorie

MG = 154,6

Kp₁₄ = 93°C (Literatur³⁹⁾: Kp₁₆ = 100-101°C)

Unter Feuchtigkeitsausschluß werden zu einer Lösung von 7,9 g (0,05 Mol) Phenylelessigsäurechlorid in 50 ml wasserfreien Dioxan unter ständigem Rühren 9,5 g (0,10 Mol) Anilin, die in 50 ml wasserfreiem Dioxan gelöst waren, zugetropft.

Nach mehreren Stunden wurde das Reaktionsgemisch in 300 ml Eiswasser geschüttet, wobei sich das Phenylelessigsäureanilid kristallin ausschied. Es wurde abfiltriert und zweimal aus käuflichem Äthanol umkristallisiert.

Einsatz: 7,9 g (0,05 Mol) Phenylelessigsäurechlorid; MG=154,6

9,5 g (0,10 Mol) Anilin; MG=93,1

100 ml Dioxan

Ausbeute: 9,9 g (0,05 Mol) Phenylelessigsäureanilid

≈ 92% der Theorie

MG = 211,3

Fp = 117°C (Literatur³³⁾: Fp = 118°C)

3.4.1.2. Darstellung von Phenyl-(2-phenyläthyl)-nitrosamin

Entsprechend einer Arbeitsvorschrift von NORRIS et al.⁴⁷⁾ wurden unter Kühlung in 300 ml (3,0 Mol) konzentrierter Salzsäure 410 g (3,0 Mol) wasserfreies Zinkchlorid gelöst. Nach Zugabe von 183 g (1,5 Mol) 2-Phenyläthanol wurde die Reaktionslösung eine Stunde lang refluxiert und dann einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde mehrere Male ausgeäthert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser salzsäurefrei gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Im Vakuum wurde danach sowohl der Äther entfernt als auch das zurückbleibende Öl destilliert.

Ansatz: 183 g (1,5 Mol) 2-Phenyläthanol; MG = 122,2
410 g (3,0 Mol) Zinkchlorid; MG = 136,3
300 ml (3,0 Mol) konz. Salzsäure; MG = 36,5

Ausbeute: 153 g (1,1 Mol) 2-Phenyläthylchlorid
 $\hat{=}$ 73% der Theorie
 $\hat{=}$ 89% der Literatur⁴⁷⁾
 MG = 140,6
 Kp₁₈ = 92-93°C (Literatur⁴⁷⁾: Kp₁₆ = 89-92°C)

Entsprechend einer Arbeitsvorschrift von MATHEW et al.⁴⁸⁾ wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 42,0 g (0,30 Mol) 2-Phenyläthylchlorid und 84,0 g (0,90 Mol) Anilin zwei Stunden lang refluxiert. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung mit Wasser und Natronlauge versetzt, bis sie alkalisch war, und mehrere Male ausgeäthert. Die vereinigten organischen Phasen wurden so lange mit Wasser gewaschen, bis alle Natronlauge aus ihnen entfernt war. Dann wurden sie über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum sowohl der Äther abgezogen als auch das zurückbleibende Öl destilliert.

Ansatz: 42,0 g (0,30 Mol) 2-Phenyläthylchlorid-1; MG=140,6
84,0 g (0,90 Mol) Anilin; MG= 93,1

Ausbeute: 5,0 g (25 mMol) Phenyl-(2-phenyläthyl)-amin

$\hat{=}$ 8% der Theorie,

≅ 10% der Literatur⁴⁸⁾

$$MG = 197,3$$
$$Kp_1 = 130^{\circ}\text{C} \text{ (Literatur}^{48}\text{)}; Kp_{10} = 186-187^{\circ}\text{C}$$

Abbildung 4 im Abschnitt 3.4.5. ist das IR-Spektrum dieses Amins.

Analog einer Arbeitsvorschrift von ANTRICK⁴⁹⁾ wurde eine Lösung von 1,97 g (10 mMol) Phenyl-(2-phenyläthyl)-amin in 25 ml Äthanol mit 1 g konzentrierter Schwefelsäure angesäuert. Dann wurden unter guter Kühlung 0,69 g (10 mMol) Natriumnitrit hinzugefügt und zehn Stunden lang gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung in etwa 100 ml Eiswasser geschüttet, das viermal ausgeäthert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden so oft mit Wasser gewaschen, bis sie säurefrei waren, und dann über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem der Äther im Vakuum abdestilliert worden war, wurde das Reaktionsprodukt über 250 g Kieselgel (< 0,08 mm) mit Benzol als Fließmittel chromatographiert.

Ansatz: 1,97 g (10 mmol) Phenyl-(2-phenyläthyl)-amin

$$MG = 197,3$$

0,69 g (10 mmol) Natriumnitrit; MG = 69,0

1 g konzentrierte Schwefelsäure

25 ml Athanol

Ausbeute: 1,5 g (7 mMol) Phenyl-(2-phenyläthyl)-Nitrosamin

≙ 66% der Theorie

$$MG = 226,3$$

Das Phenyl-(2-phenyläthyl)-nitrosamin ist bei Zimmertemperatur eine Flüssigkeit. Die Abbildungen 3 und 10 im Abschnitt 3.4.5. sind sein IR- und sein NMR-Spektrum.

3.4.1.3. Darstellung von Desoxybenzoinoxim

Analog einer Vorschrift³⁶⁾ wurden 27,0 g (0,39 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid und 41,0 g (0,30 Mol) Natriumacetat $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Wasser gelöst und zu der gefilterten Lösung wurden 100 ml Äthanol hinzugefügt. Während die Lösung siedete, wurden 49,0 g (0,25 Mol) Desoxybenzoin, die in 400 ml Äthanol gelöst waren, zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch vier Stunden refluxiert hatte, wurde es in sechs Liter Wasser geschüttet. Die sich abscheidenden Oximkristalle wurden abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert.

Ansatz: 27,0 g (0,39 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid, MG= 69,5
41,0 g (0,30 Mol) Natriumacetat $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; MG=136,1
49,0 g (0,25 Mol) Desoxybenzoin MG=196,3
100 ml Wasser
500 ml Äthanol

Ausbeute: 42,7 g (0,20 Mol) Desoxybenzoinoxim

$\hat{=}$ 80% der Theorie

MG = 211,3

Fp = 94-96°C (Literatur⁴²⁾: Fp = 96-97°C, 98°C)

Entsprechend der obigen Arbeitsvorschrift wurde mehrere Male Desoxybenzoinoxim in etwa gleichen Ausbeuten dargestellt.

Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Benzol, Joddampf als Entwickler) konnte gezeigt werden, daß das so dargestellte Desoxybenzoinoxim sauber war. Es enthielt auch kein Phenyllessigsäureanilid, das auf dem Wege der BECKMANN-Umlagerung⁵⁸⁾ aus dem Desoxybenzoinoxim entstehen kann.

3.4.1.4. Reduktion des Desoxybenzoinoxims mit LiAlH_4

3.4.1.4.1.

Diäthyläther als Lösungsmittel: Analog einer allgemeinen Arbeitsvorschrift⁵⁵⁾ wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 7,8 g (0,21 Mol) LiAlH_4 in 300 ml Äther vorgelegt. Zu dieser Suspension wurde unter Rühren eine Lösung von 30,3 g (0,14 Mol) Desoxybenzoinoxim in 200 ml Äther so schnell zugetropft, daß der Äther in dem Reaktionskolben leicht siedete. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung 30 Minuten lang gerührt und anschließend vier Stunden lang refluxiert. Danach wurden unter Kühlung 50 ml Eiswasser und dann so lange 30%ige Schwefelsäure zuge- tropft, bis sich der Niederschlag wieder löste. Die schwefelsaure Lösung wurde dreimal ausgeäthert.

Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit 5%iger NaHCO_3 -Lösung und mehrere Male mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 12,0 g (0,06 Mol) Desoxybenzoinoxim zurück. Es wurde mit Hilfe des Fließpunktes und eines IR-Spektrums identifiziert. - Ein Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, Benzol, Joddampf als Entwickler) zeigte, daß das zurückgewonnene Desoxybenzoinoxim nur Spuren von Phenyllessigsäureanilid enthielt-

Die schwefelsaure, wäßrige Phase wurde mit konzentrierter Natronlauge stark alkalisch gemacht und dreimal ausgeäthert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrere Male mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Im Vakuum wurde danach sowohl der Äther entfernt als auch das zurückbleibende Öl destilliert.

Man erhielt 12,5 g einer Flüssigkeit vom Kochpunkt $\text{Kp}_5 = 135-140^\circ\text{C}$.

Diese Reduktion des Desoxybenzoinoxims mit LiAlH_4 wurde mehrere Male wiederholt und führte zu vergleichbaren Ergebnissen.

3,70 g der oben dargestellten Flüssigkeit wurden über Kieselgel S mit Benzol/Essigester (3:2) als Fließmittel chromatographiert. Für 1,0 g Substanz wurden 75,0 g Kieselgel S verwendet.

Es wurden in dieser Reihenfolge die folgenden Substanzen isoliert:

- 1) 1,55 g Phenyl-(2-phenyläthyl)-amin. Sein IR-Spektrum ist mit dem der entsprechenden Substanz des Versuchs 3.4.1.2. identisch. Abbildung 11 im Abschnitt 3.4.5. zeigt sein NMR-Spektrum.
- 2) 1,00 g cis-2,3-Diphenylaziridin. Es wurde mit Hilfe des Fließpunktes

$$Fp = 81-82^{\circ}C \text{ (Literatur}^{40}) : Fp = 83^{\circ}C,$$
von Literaturangaben⁵⁶⁾ und durch sein IR- und NMR-Spektrum (Abbildungen 6 und 13 im Abschnitt 3.4.5.) identifiziert.
- 3) 0,50 g 1,2-Diphenyläthylamin. Sein IR-Spektrum ist mit dem der entsprechenden Substanz des Versuchs 3.4.1.6. identisch. - 1,2-Diphenyläthylamin wurde nicht quantitativ erfaßt, weil die Substanz über Nacht auf der Säule verharzte.

Aus den Ergebnissen der Chromatographie wurde die Gesamtausbeute berechnet.

Ansatz: 30,3g(0,14 Mol) Desoxybenzoinoxim; MG = 211,3
 7,8g(0,21 Mol) $LiAlH_4$; MG = 37,9
 500 ml Äther

Ausbeute: 12,0 g (0,06 Mol) Desoxybenzoinoxim

≈ 41% der Theorie

MG = 211,3

$Fp = 93-94^{\circ}C \text{ (Literatur}^{42}) : Fp=96-97,98^{\circ}C$

19% der Theorie an Phenyl-(2-phenyläthyl)-amin

12% der Theorie an cis-2,3-Diphenylaziridin

6% der Theorie an 1,2-Diphenyläthylamin

(nicht quantitativ)

3.4.1.4.2.

Tetrahydrofuran als Lösungsmittel: Um die Ausbeute an cis-2,3-Diphenylaziridin zu erhöhen, wurde entsprechend einem Vorschlag von KITANOHOKI et al.⁵⁶⁾ nicht Diäthyläther sondern Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendet.

Unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren wurde zu einer Suspension von 6,7 g (0,18 Mol) LiAlH_4 in 120 ml Tetrahydrofuran eine Lösung von 30,0 g (0,14 Mol) Desoxybenzoinoxim in 200 ml Tetrahydrofuran so zugetropft, daß das Lösungsmittel in dem Reaktionskolben leicht siedete. Das Reaktionsgemisch wurde entsprechend dem Versuch 3.4.1.4.1. weiterverarbeitet und aufgearbeitet. Dabei konnte kein Desoxybenzoinoxim zurückgewonnen werden.

Das Ausäthern der alkalischen, wäßrigen Phase ergab nur 4,8 g einer Flüssigkeit vom Kochpunkt $\text{Kp}_2 = 115-125^\circ\text{C}$.

3,50 g dieser Flüssigkeit wurden entsprechend dem Versuch 3.4.1.4.1. chromatographiert und identifiziert:

- 1) 200 mg Phenyl-(2-phenyläthyl)-amin,
- 2) 950 mg cis-2,3-Diphenylaziridin,
Fp = $81-82^\circ\text{C}$ (Literatur⁴⁰⁾: Fp = 83°C)
- 3) 660 mg 1,2-Diphenyläthylamin.

Aus diesen Ergebnissen wurde auch die Gesamtausbeute berechnet.

Ansatz: 30,0 g (0,14 Mol) Desoxybenzoinoxim; MG=211,3
6,7 g (0,18 Mol) LiAlH_4 ; MG= 37,9
320 ml Tetrahydrofuran

Ausbeute: 1% der Theorie an Phenyl-(2-phenyläthyl)-amin,
5% der Theorie $\hat{=}$ 20% der Literatur⁵⁶⁾ an
cis-2,3-Diphenylaziridin,
3% der Theorie an 1,2-Diphenyläthylamin.

3.4.1.5. Reduktion des Desoxybenzoinoxims mit LiAlD_4 ,
1,2-Diphenyläthylamin-1-d und dessen Hydro-
chlorid

Unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren wurde zu einer Suspension von 5,9 g (0,14 Mol) LiAlD_4 in 200 ml Äther eine Lösung von 25,0 g (0,12 Mol) Desoxybenzoinoxim in 120 ml Äther so schnell zugetropft, daß der Äther in dem Reaktionskolben leicht siedete.

Das Reaktionsgemisch wurde entsprechend dem des Versuchs 3.4.1.4.1. aufgearbeitet. Dabei wurden 11,8 g (0,06 Mol) Desoxybenzoinoxim zurückgewonnen, das nur Spuren von Phenylelessigsäureanilid enthielt, wie ein Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, Benzol, Joddampf als Entwickler) zeigte.

Das Öl, das durch mehrmaliges Ausäthern der wäßrigen alkalischen Phase gewonnen wurde, wurde aus etwa 300 ml 10%iger Natronlauge wasserdampfdestilliert. Dabei blieb in dem Destillationskolben eine geringe Menge eines braunen Harzes zurück.

Das Destillat wurde mehrmals ausgeäthert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde unter vermindertem Druck der Äther entfernt und das zurückbleibende Öl destilliert. Im Gegensatz zu den Versuchen 3.4.1.4.1. und 3.4.1.4.2. verlief die Destillation fast rückstandsfrei.

Man erhielt 8,4 g eines Öls vom Kochpunkt $Kp_1 = 105-110^\circ\text{C}$. Dieses Öl wurde in zwei 4,2 g-Portionen entsprechend dem Versuch 3.4.1.4.1. chromatographiert.

Ansatz: 25,0 g (0,12 Mol) Desoxybenzoinoxim; MG = 211,3
5,9 g (0,14 Mol) LiAlD_4 , MG = 41,9

Ausbeute: 11,8 g (0,06 Mol) Desoxybenzoinoxim

$\hat{=}$ 47% der Theorie

MG = 211,3; Fp = 92°C (Literatur⁴²):

Fp = 96-97, 98°C)

1,50 g (7,6 mMol) Phenyl,2-phenyläthylamin-1-d₂
 $\hat{=}$ 6% der Theorie

MG = 199,3

1,35 g (6,9 mMol) cis-2,3-Diphenylaziridin-2-d
 $\hat{=}$ 5% der Theorie

MG = 196,3; Fp = 80-81°C

2,60 g (13,1 mMol) 1,2-Diphenyläthylamin-1-d
 $\hat{=}$ 11% der Theorie

MG = 198,3

Die IR- und NMR-Spektren der beiden sekundären Amine sind
 die Abbildungen 5, 7 und 12, 14 im Abschnitt 3.4.5.

Der Deuterierungsgrad des Phenyl,2-phenyläthylamins-1-d₂
 wurde mit Hilfe der Massenspektroskopie aus den Signalen
 der Molekülionen nach der Methode von BIEMANN⁴⁴⁾ bestimmt.

Massenspektrum Nr.22: $M = [\text{Ph-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ph}]^+$

Herkunft des Amins: 3.4.1.4.1.

Massenspektrum Nr.23: $M = [\text{Ph-NH-CD}_2\text{-CH}_2\text{-Ph}]^+$

Herkunft des Amins: 3.4.1.5.

Beide Spektren wurden mit einer Ionisierungsspannung von
 12 eV und einer Empfindlichkeit von 1 V aufgenommen.

(M-1)-Signale für das undeuterierte Amin waren nicht
 vorhanden.

Massenspektrum Nr.22

m/e	Signalintensität		
	197	198	199
Be- stim- mung			
1	100,0	15,5	0,3
2	100,0	15,1	0,8
3	100,0	15,2	0,3
4	100,0	15,1	0,4
5	100,0	15,3	0,7

Massenspektrum Nr.23

m/e	Signalintensität				
	197	198	199	200	201
Be- stim- mung					
1	4,8	5,7	100,0	16,5	0,8
2	3,8	5,6	100,0	16,7	0,8
3	4,2	5,6	100,0	16,5	0,8
4	4,2	5,6	100,0	16,7	0,8
5	4,3	5,9	100,0	16,6	0,8
6	4,5	5,8	100,0	16,8	1,0

Die Auswertung der Massenspektren ergab, daß das hier dargestellte Phenyl,2-phenyläthylamin-1-d₂ zu

4,0 Gew% nicht deuteriert, zu

4,7 Gew% einfach deuteriert und zu

91,3 Gew% doppelt deuteriert war.

Der Deuterierungsgrad des 1,2-Diphenyläthylamins-1-d wurde mit Hilfe der Massenspektroskopie nach der Methode von BIEMANN⁴⁴⁾ bestimmt. Da das Spektrum des Amins kein Signal des Molekülions zeigte, wurde ein Molekülbruchstück P vermessen.

Massenspektrum Nr.24: $P = [Ph-CH(NH_2)]^+$

Herkunft des Amins: 3.4.1.6.

Massenspektrum Nr.25: $P = [Ph-CD(NH_2)]^+$

Herkunft des Amins: 3.4.1.5.

Beide Spektren wurden mit einer Ionisierungsspannung von 7,6 eV und einer Empfindlichkeit von 0,1 V aufgenommen.

(P-1)-Signale für das undeuterierte und (P-2)-Signale für das deuterierte Amin waren nicht vorhanden.

Massenspektrum Nr.24		
m/e	Signalintensität	
	106	107
Be- stim- mung		
1	100,0	7,8
2	100,0	7,8
3	100,0	8,1
4	100,0	8,1

Massenspektrum Nr.25			
m/e	Signalintensität		
	106	107	108
Be- stim- mung			
1	5,0	100,0	8,0
2	4,7	100,0	8,3
3	4,2	100,0	8,6

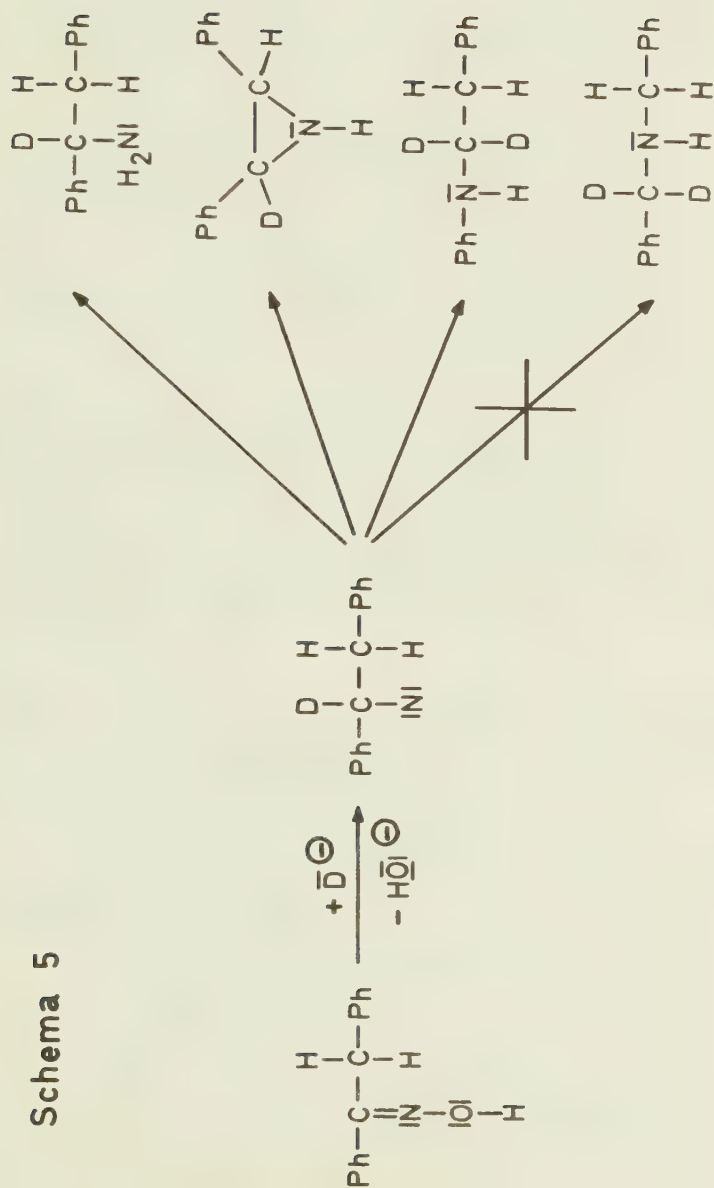
Die Auswertung dieser beiden Spektren ergab, daß von dem hier dargestellten 1,2-Diphenyläthylamin-1-d

4,5 Gew% nicht deuteriert und

95,5 Gew% deuteriert waren.

Es wird angenommen, daß der absolute Fehler dieser Bestimmungen $\pm 1\%$ beträgt.

Scheme 5



Die Art der auftretenden Endprodukte und ihre Deuteriumverteilung, lassen einen bei dieser Reaktion auftretenden Nitrenmechanismus, wie er schon von KITAHONOKI et al.⁵⁶⁾ vorgeschlagen wurde, als sehr wahrscheinlich erscheinen. Das soll das Reaktionsschema (5) zeigen.

Auch das Phenyl,2-phenyläthylamin-1-d₂ entsteht aus dem Nitren und nicht aus dem Phenylelessigsäureanilid, das durch BECKMANN-Umlagerung⁵⁸⁾ aus dem Desoxybenzoinoxim entstehen könnte; denn das eingesetzte Oxim enthielt kein Phenylelessigsäureanilid (Versuch 3.4.1.3.).

Das Hydrochlorid des 1,2-Diphenyläthylamins-1-d wurde wie folgt dargestellt:

Unter Feuchtigkeitsausschluß und ständigem Rühren wurden bei 0°C in eine Lösung von 2,3 g (C, 12 mMol) Amin in 150 ml Äther bis zur Sättigung Salzsäuregas eingeleitet. Dann wurden tropfenweise 300 ml Äther zugegeben und noch eine Stunde lang gerührt. Das kristalline Hydrochlorid wurde schnell abfiltriert, zweimal mit absolutem Äther gewaschen und über Silicalgel im Vakuum getrocknet.

Ansatz: 2,3 (11,6 mMol) 1,2-Diphenyläthylamin-1-d,

MG = 198,3

Salzsäuregas

450 ml Äther

Ausbeute: 2,3 g (9,8 mMol) 1,2-Diphenyläthylamin-1-d-hydrochlorid

≅ 85% der Theorie

MG = 234,8; Fp = 244-246°C

3.4.1.6. Darstellung von 1,2-Diphenyläthylamin und dessen Hydrochlorid

Das Amin wurde nach einer Arbeitsvorschrift von BAULGARTEN et al.⁵⁷⁾ mit Hilfe der LEUKART-Reaktion⁵⁹⁾ dargestellt.

Ein Gemenge von 50,0 g (0,25 Mol) Desoxybenzoin, 63,0 g (1,00 Mol) Ammoniumformiat und 3,0 ml Ameisensäure (>90%) wurde langsam auf 175-185°C erhitzt und bei dieser Temperatur refluxiert. Sank die Temperatur innerhalb der Reaktionslösung unter 175°C, so wurde so lange ein Wasser/Ameisensäure-Gemisch abdestilliert, bis die Temperatur wieder auf 185°C gestiegen war. Entwickelte die Reaktion Ammoniak, so wurden jeweils 3,0 ml Ameisensäure (>90%) zugegeben.

Nach 25 Stunden wurde die Reaktion beendet und das festwerdende Reaktionsgemisch in Wasser geschüttet, wobei das Formylderivat desamins auskristallisierte. Es wurde abfiltriert und in 30 ml konzentrierter Salzsäure eine Stunde lang gekocht. Das abgekühlte Substanzgemenge wurde mit konzentrierter Natronlauge stark alkalisch gemacht und einer Wasserdampfdestillation unterzogen. In dem Destillationskolben blieben einige Gramm einer feinsten, braunen Masse zurück.

Das Destillat wurde mehrere Male ausgeäthert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde im Vakuum der Äther entfernt und das zurückbleibende Öl destilliert.

Ansatz: 50,0 g (0,25 Mol) Desoxybenzoin, MG = 196,3
63,0 g (1,00 Mol) Ammoniumformiat, MG = 63,1
Ameisensäure (> 90%)

Ausbeute: 34,9 g (0,18 Mol) 1,2-Diphenyläthylamin

≅ 69% der Theorie

≅ 89% der Literatur⁵⁷⁾

MG = 197,3

Kp₂ = 115-118°C (Literatur⁵⁷⁾: Kp_{2.9} =
142-143°C)

Zweimal wurden je 5,00 g (50,8 mMol) des so dargestellten 1,2-Diphenyläthylamins über Kieselgel S mit Benzol/Essigester (3:2) chromatographiert (65 g Kieselgel S pro 1,0g Substanz). Die Verunreinigungen, die nicht weiter untersucht wurden, waren relativ gering.

Ansatz: 10,00 g (50,8 mMol) 1,2-Diphenyläthylamin, MG=197,

Ausbeute: 7,40 g (37,5 mMol) 1,2-Diphenyläthylamin

≅ 74% der Theorie

MG = 197,3

Die Abbildungen 9 und 16 im Abschnitt 3.4.5. zeigen das IR- und NMR-Spektrum des 1,2-Diphenyläthylamins.

Das Hydrochlorid des chromatographisch gereinigten 1,2-Diphenyläthylamins wurde analog wie in Teil 3.4.1.5. gegebenen Vorschrift dargestellt.

Ansatz: 7,10 g (36,0 mMol) 1,2-Diphenyläthylamin,

Salzsäuregas

MG = 197,3

600 ml Äther

Ausbeute: 7,60 g (32,6 Mol) 1,2-Diphenyläthylaminhydrochlorid

≅ 91% der Theorie

MG = 233,8

Fp = 252°C (Literatur⁴¹): Fp = 242-243°,

245°,

251,5-252,5°C

3.4.2. Desaminierung der unter 3.4.1.5. und 3.4.1.6. dargestellten 1,2-Diphenyläthylamine

Wurde die Gasentwicklung als Maß für die Gesamtgeschwindigkeit der Desaminierungsreaktion angesehen, so zeigten kinetische Berechnungen, daß die Reaktion, wie zu erwarten war¹⁵⁾, der zweiten Ordnung in Bezug auf die salpetrige Säure folgte. Es galt also für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$v = k \left[\text{HNO}_2 \right]^2, \quad (11)$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und

$[\text{HNO}_2]$ die Konzentration an salpetriger Säure sind.

Aus Gleichung (11) folgt die Gleichung⁵³⁾

$$kt = \frac{1}{a} - \frac{1}{a_0} = \frac{1}{a_0 - x} - \frac{1}{a_0} \quad (12)$$

wobei t die Reaktionszeit in Sekunden ist, a_0 die Anfangskonzentration an salpetriger Säure und x deren Umsatz, der zu der Konzentration a führt. Die Konzentrationen werden in Mol/Liter angegeben. $a_0 = a$ und $x = 0$ sind die Anfangsbedingungen der Reaktion.

Es zeigte sich, daß die Funktion $1/a = f(t)$ eine Gerade ist, aus der sich die Reaktionskonstante k der Desaminierungsreaktion wie folgt berechnet:

$$k = \left(\frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_1} \right) / (t_2 - t_1) \quad (13)$$

wobei gilt $a_1 > a_2$ und $t_2 > t_1$.

Die Versuche selbst wurden in einem Glasgefäß durchgeführt, das schematisch Abbildung 1 zeigt. Alle Glas-Glas-Verbindungen des Reaktionsgefäßes, das etwa 100 ml faßte, bestanden aus Normalschliffen. Zu dem Azotometer führte ein Gummischlauch.

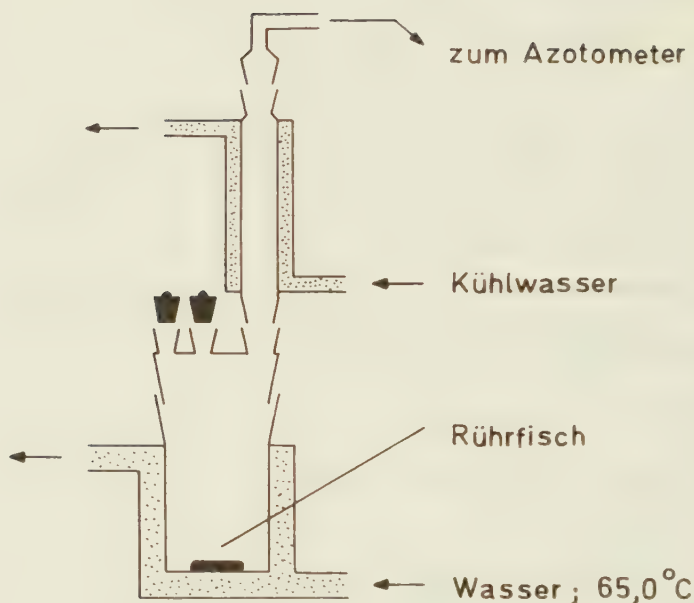


Abbildung 1

Alle Volumina bei der Herstellung der Reaktionslösungen wurden bei 20°C mit Vollpipetten abgemessen.

Die unter 3.4.1.5. und 3.4.1.6. dargestellten Hydrochloride des deuterierten und undeuterierten 1,2-Diphenyläthylamins wurden unter ständigem Rühren in einem Gemisch aus gereinigtem Dioxan und bidestilliertem Wasser (Volumina 70:25 und 35:10) bei 65,0°C gelöst. Nach zwanzig Minuten wurde der völlige Temperatúrausgleich als gegeben angesehen.

In einem geeichten 10 ml-Kolben wurde die doppelte Menge analysenreinen Natriumnitrits, die in einem Versuch benötigt wurde, eingewogen und dieser mit bidestilliertem Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Es konnte gezeigt werden, daß dann genau 10,0 ml Wasser nötig waren, trotz des schon in dem Kolben vorhandenen Nitrits.

Genau 5,0 ml der Nitritlösung wurden nun in das Reaktionsgefäß eingefüllt. Das entstehende Gas wurde in einem Azotometer aufgefangen. Es sei hier der Einfachheit halber vorausgesetzt, daß das Gas nur aus Stickstoff bestand.

Es wurden die Hydrochloride der Amine eingesetzt, um ein stöchiometrisches Verhältnis Amin/salpetrige Säure (1:1) zu gewährleisten.

Hatte sich für mehrere Stunden kein Gas mehr entwickelt, so wurde die Reaktion als beendet angesehen. Die Reaktionslösung, die einen p_H -Wert von 6-7 hatte (Universalindikatorpapier), wurde aufgearbeitet.

Bei 0°C wurde der Reaktionslösung die gleiche Menge Eiswasser zugesetzt. Dann wurde sie viermal ausgeäthert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit 30 ml 10%iger, wäßriger $NaHCO_3$ -Lösung und viermal mit 30 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Bei 40°C wurden der Äther und das Dioxan unter vermindertem Druck abdestilliert. Es blieb ein hochviskoses, gelbliches Öl zurück, das chromatographisch in zwei Stufen getrennt wurde.

1. Stufe: Die Substanz wurde über 230 g standardisiertes Aluminiumoxyd mit Chloroform als Fließmittel chromatographiert. Es konnte gezeigt werden, daß unter diesen Bedingungen (+)-1,2-Diphenyläthanol weder dehydratisiert noch racemisiert wurde. -

Man erhielt zwei Fraktionen:

a) farblose Kristalle und

b) 1,2-Diphenyläthanol. Es wurde mit Hilfe des Fließpunktes und massenspektrometrischer Messungen identifiziert.

2. Stufe: Die Fraktion (a) der ersten Stufe wurde über 250 g Kieselgel (< 0,08 mm) mit Benzol als Fließmittel chromatographiert. Man erhielt zwei Fraktionen:

a) trans-Stilben und

b) Desoxybenzoin.

Diese beiden Substanzen wurden mit Hilfe ihrer Fließpunkte, massenspektrometrischer Messungen und letztere auch durch ein IR-Spektrum, das mit einer authentischen Probe verglichen wurde, identifiziert.

Bei den chromatographischen Trennungen wurden die Lösungsmittel immer bei 40°C unter vermindertem Druck von den Substanzen abdestilliert.

3.4.2.1. Durchführung der Versuche

Die Molekulargewichte²⁹⁾ und die von der Literatur angegebenen Fließpunkte der einzelnen Substanzen betragen:

1,2-Diphenyläthylaminhydrochlorid:	MG = 233,8
Fp = 242-243°, 245°, 251,5-252,5°C ⁴¹⁾	
1,2-Diphenyläthylamin-1-d-hydrochlorid:	MG = 234,8
1,2-Diphenyläthanol:	MG = 198,3
Fp = 62°, 66-67°C ³⁷⁾	
1,2-Diphenyläthanol-1-d:	MG = 199,3
trans-Stilben:	MG = 180,3
Fp = 124°C ³⁸⁾	
trans-Stilben-1-d:	MG = 181,3
Desoxybenzoin:	MG = 196,3
Fp = 60°, 55-56°C ⁶⁶⁾	
Natriumnitrit:	MG = 69,0

1. Versuch:

Ansatz: 2334 mg (10,0 mMol) 1,2-Diphenyläthylaminhydrochlorid
701,5 mg (10,2 mMol) NaNO₂
30,0 ml (1,67 Mol) Wasser
70,0 ml Dioxan
Reaktionszeit: 50 Stunden

Ergebnis: 204 ml (9,1 mMol) Gas (korrigiert)
 $\hat{=}$ 91% der Theorie
1456,3 mg (7,4 mMol) 1,2-Diphenyläthanol
 $\hat{=}$ 73,7% der Theorie
 Fp = 62-64°C
213,9 mg (1,2 mMol) trans-Stilben
 $\hat{=}$ 11,9% der Theorie
 Fp = 117-119°C
38,6 mg (0,2 mMol) Desoxybenzoin
 $\hat{=}$ 2,0% der Theorie
 Fp = 52-54°C

2.Versuch:

Ansatz: 2306,0 mg (9,9 mMol) 1,2-Diphenyläthylamin-
 hydrochlorid
830,8 mg (12,0 mMol) NaNO₂
30,0 ml (1,67 Mol) Wasser
70,0 ml Dioxan
Reaktionszeit: 26 Stunden

Ergebnis: 212 ml (9,5 mMol) Gas (korrigiert)
 $\hat{=}$ 95% der Theorie
1470,6 mg (7,5 mMol) 1,2-Diphenyläthanol
 $\hat{=}$ 75,2% der Theorie
 Fp = 63-64°C
220,0 mg (1,2 mMol) trans-Stilben
 $\hat{=}$ 12,4% der Theorie
 Fp = 118°C
30,4 mg (0,2 mMol) Desoxybenzoin
 $\hat{=}$ 1,5% der Theorie
 Fp = 51-53°C, Massenspektrum Nr.35
k = 2,02 · 10⁻³ l/Mol sec

3. Versuch:

Ansatz: 1102,0 mg (4,7 mMol) 1,2-Diphenyläthylamin-
hydrochlorid

390,7 mg (5,7 mMol) NaNO_2

15,0 ml (0,83 Mol) Wasser

35,0 ml Dioxan

Reaktionszeit: 29 Stunden

Ergebnis: 109 ml (4,9 mMol) Gas (korrigiert)

$\hat{=}$ 103% der Theorie

723,0 mg (3,6 mMol) 1,2-Diphenyläthanol

$\hat{=}$ 77,3% der Theorie

Zweimal aus Petroläther (40/60) um-
kristallisiert.

Fp = 64-65°C; Massenspektren Nr.26 u.29

101,7 mg (0,6 mMol) trans-Stilben

$\hat{=}$ 12,0% der Theorie

Einmal aus Äthanol umkristallisiert

Fp = 120-121°C; Massenspektrum Nr.32

20,7 mg (0,1 mMol) Desoxybenzoin

$\hat{=}$ 2,2% der Theorie

Fp = 52°C

$k = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ l/Mol sec}$

4. Versuch:

Ansatz: 1100,6 mg (4,7 mMol) 1,2-Diphenyläthylamin-1-d-
hydrochlorid

389,5 mg (5,6 mMol) NaNO_2

15,0 ml (0,83 Mol) Wasser

35,0 ml Dioxan

Reaktionsdauer: 24 Stunden

Ergebnis: 107 ml (4,8 mMol) Gas (korrigiert)

$\hat{=}$ 101% der Theorie

727,1 mg (3,6 mMol) 1,2-Diphenyläthanol-1-d

$\hat{=}$ 77,6% der Theorie

Zweimal aus Petroläther (40/60) um-
kristallisiert

Fp = 63-64°C; Massenspektren Nr.27 u.30

110,9 mg (0,6 mMol) trans-Stilben-1-d
 $\hat{=}$ 13,0% der Theorie
 Fp = 117-119°C; Massenspektrum Nr.33
11,2 mg (0,06 mMol) Desoxybenzoin
 $\hat{=}$ 1,2% der Theorie
 Fp = 51-53°C; Massenspektrum Nr.36
k = 3,97 · 10⁻³ l/Mol sec

5. Versuch:

Ansatz: 1071,0 mg (4,6 mMol) 1,2-Diphenyläthylamin-1-d-
 hydrochlorid

384,5 mg (5,6 mMol) NaNO₂
15,0 ml (0,83 Mol) Wasser
35,0 ml Dioxan

Reaktionsdauer: 28 Stunden

Ergebnis: 107 ml (4,8 mMol) Gas (korrigiert)

$\hat{=}$ 105% der Theorie

706,6 mg (3,6 mMol) 1,2-Diphenyläthanol-1-d

$\hat{=}$ 77,6% der Theorie

 Zweimal aus Petroläther (40/60) um-
 kristallisiert

 Fp = 64°C; Massenspektren Nr.28 und 31

109,4 mg (0,6 mMol) trans-Stilben-1-d

$\hat{=}$ 13,2% der Theorie

 Einmal aus Äthanol umkristallisiert

 Fp = 122°C; Massenspektrum Nr.34

9,7 mg (0,05 mMol) Desoxybenzoin

$\hat{=}$ 1,1% der Theorie

 Fp = 51-53°C; Massenspektrum Nr.37

k = 3,71 · 10⁻³ l/Mol sec

Der Deuteriumgehalt und die Deuteriumverteilung in den so
dargestellten Substanzen 1,2-Diphenyläthanol, Desoxybenzoin
und trans-Stilben wurde nach der Methode von BIEHMANN⁴⁴⁾
aus den Signalen der Molekülionen (M) oder der Bruckstück-
ionen (P) mit Hilfe der Massenspektroskopie bestimmt.
Wenn es nötig war, wurden die Signale verstärkt.

Die Signalintensität der Massenspektren wurden mit Untergrundangaben korrigiert.

Tabelle 17

Ionen	Massen- spektrum Nr.	Ionisie- rungs- spannung [eV]	Empfind- lich- keit	Son- stiges
$M = [\text{Ph-CH(OH)-CH}_2\text{-Ph}]^{\oplus}$	26	6,5	10 mV	(M-1)=1
$M = [\text{Ph-CD(OH)-CH}_2\text{-Ph}]^{\oplus}$	27	6,5	30 mV	(M-2)<1
	28	6,5	0,1 V	
$P = [\text{Ph-CH(OH)}]^{\oplus}$	29	15	0,1 V	(P-1)<0,1
$P = [\text{Ph-CD(OH)}]^{\oplus}$	30	6,5	0,1 V	(P-2)<0,4
	31	6,5	0,1 V	
$M = [\text{Ph-CH=CH-Ph}]^{\oplus}$	32	7,0	1 V	-
$M = [\text{Ph-CD=CH-Ph}]^{\oplus}$	33	9,8	0,3 V	-
	34	7,0	1 V	
$M = [\text{Ph-CO-CH}_2\text{-Ph}]^{\oplus}$	35	70	3 V	-
$M = [\text{Ph-CO-CH}_2\text{-Ph}]^{\oplus}$	36	70	0,3 V	-
	37	70	1 V	

Nur bei dem undeutierten und dem deutierten 1,2-Diphenyläthanol traten kleine (M-1)-, (P-1)- und (M-2)-, (P-2)-Signale auf, die aber bei der Berechnung nicht berücksichtigt wurden.

Massenspektrum 26				
m/e	Signalintensität			Be- stim- mung
	198	199	200	
1	100,0	15,8	1,1	
2	100,0	15,7	0,9	
3	100,0	14,9	1,1	

Massenspektrum Nr.27				
m/e	Signalintensität			
	198	199	200	201
1	5,1	100,0	14,9	0,4
2	5,3	100,0	15,5	0,4
3	4,8	100,0	15,5	0,4
4	5,1	100,0	16,2	0,6

Massenspektrum Nr.28				
m/e	Signalintensität			
	198	199	200	201
1	5,4	100,0	16,2	1,3
2	5,1	100,0	16,0	1,2
3	5,1	100,0	16,1	-

Massenspektrum Nr.29			
m/e	Signalintensität		
	107	108	109
1	100,0	6,8	-
2	100,0	7,3	-
3	100,0	7,1	-

Massenspektrum Nr.30				
m/e	Signalintensität			
	107	108	109	110
1	6,3	100,0	7,7	0,1
2	6,3	100,0	7,6	0,0
3	6,0	100,0	7,8	0,1
4	6,0	100,0	7,7	0,0

Massenspektrum Nr.31				
m/e	Signalintensität			
	107	108	109	110
1	5,9	100,0	7,8	0,2
2	5,8	100,0	7,5	0,2
3	5,6	100,0	7,9	0,2

Massenspektrum Nr.32			
m/e	Signalintensität		
	180	181	182
Be- stim- mung			
1	100,0	14,7	0,8
2	100,0	14,7	0,7
3	100,0	14,6	0,9

Massenspektrum Nr.33				
m/e	Signalintensität			
	180	181	182	183
Be- stim- mung				
1	4,6	100,0	14,5	0,8
2	4,6	100,0	14,6	0,8
3	4,3	100,0	14,6	0,8
4	4,1	100,0	14,9	0,7

Massenspektrum Nr.34				
m/e	Signalintensität			
	180	181	182	183
Be- stim- mung				
1	4,7	100,0	14,8	0,3
2	4,8	100,0	15,2	0,3
3	4,6	100,0	14,6	0,5
4	5,0	100,0	14,6	0,3

Massenspektrum Nr.35			
m/e	Signalintensität		
	196	197	198
Be- stim- mung			
1	100,0	15,1	-
2	100,0	13,9	-
3	100,0	14,8	-
4	100,0	14,2	-

Massenspektrum Nr.36			
m/e	Signalintensität		
	196	197	198
Be- stim- mung			
1	100,0	14,7	0,6
2	100,0	14,8	0,5
3	100,0	15,7	0,7

Massenspektrum Nr.37			
m/e	Signalintensität		
	196	197	198
Be- stim- mung			
1	100,0	15,4	0,8
2	100,0	15,3	0,7
3	100,0	15,4	0,8

Die Auswertung der Massenspektren ergab die folgenden Werte.

Tabelle 18

Ionen	Massen- spektren Nr.	undeute- riert [Gew%]	deute- riert [Gew%]
$[\text{Ph}-\text{CH}/\text{D}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Ph}]^{\oplus}$	26/27	4,9	95,1
	26/28	5,0	95,0
$[\text{Ph}-\text{CH}/\text{D}(\text{OH})]^{\oplus}$	29/30	5,8	94,2
	29/31	5,5	94,5
$[\text{Ph}-\text{CH}/\text{D}=\text{CH}-\text{Ph}]^{\oplus}$	32/33	4,2	95,8
	32/34	4,6	95,4
$[\text{Ph}-\text{CO}-\text{C}(\text{H}/\text{D})\text{H}-\text{Ph}]^{\oplus}$	35/36	100,0	0,0
	35/37	100,0	0,0

3.4.2.2. Zusammenfassung der Ergebnisse

In fünf Versuchen wurde das 1,2-Diphenyläthylamin und das 1,2-Diphenyläthylamin-1-d mit Hilfe von salpetriger Säure in einem Wasser/Dioxan-Gemisch desaminiert. Als Reaktionsprodukte konnten 1,2-Diphenyläthanol, trans-Stilben und Desoxybenzoin isoliert werden.

Wurde deuteriertes Amin eingesetzt, so wurde der Deuterierungsgrad und die Deuteriumverteilung in den Endprodukten entsprechend der Methode von BIEMANN⁴⁴⁾ aus den Signalen der Molekül (M)- und Bruchstückionen (P) berechnet. Die Ergebnisse zeigt Tabelle(19).

Tabelle 19

Ionen	Zahl der Ver- suche	undeute- riert [Gew%]	deute- riert [Gew%]
$P = [Ph-CH/D(NH_2)]^{\oplus}$	1	4,5	95,5
$M = [Ph-CH/D(OH)-CH_2-Ph]^{\oplus}$	2	5,0	95,0
$P = [Ph-CH/D(OH)]^{\oplus}$	2	5,7	94,3
$M = [Ph-CH/D = CH-Ph]^{\oplus}$	2	4,4	95,6
$M = [Ph-CO-C(H/D)H-Ph]^{\oplus}$	2	100,0	0,0

Da der absolute Fehler der so berechneten Einzelwerte auf $\pm 1\%$ geschätzt wird, ist zu sehen, daß die Endprodukte 1,2-Diphenyläthanol-1-d, Desoxybenzoin und trans-Stilben-1-d den gleichen Deuteriumgehalt und die gleiche Deuteriumverteilung besitzen wie das eingesetzte 1,2-Diphenyläthylamin-1-d.

Die Geschwindigkeitskonstanten k der Desaminierung wurden aus dem bei den Reaktionen frei werdenden Gas berechnet unter der Voraussetzung, daß nur Stickstoff entstand. Die graphische Darstellung der Funktion $1/a = f(t)$ ergab immer eine Gerade.

Tabelle 20

Ver- such Nr.	Amin		$\left[\frac{k_1}{\text{Mol sec}} \right] 10^{-3}$	Mittelwert k $\left[\frac{1}{\text{Mol sec}} \right] 10^{-3}$
	deute- riert	undeu- teriert		
2	-	+	2,02	2,22
3	-	+	2,42	
4	+	-	3,97	3,84
5	+	-	3,71	

Es ist zu sehen, daß die Reproduzierbarkeit der Werte schlecht ist. Schon die entwickelte gesamte Gasmenge zeigt eine Streuung von -9% bis + 5% vom theoretisch zu erwartenden Wert. Ferner zeigte ein Parallelversuch, daß ein Unterschied von 0,5% in der Konzentration der Salzsäure und damit an salpetriger Säure ausreicht, die Geschwindigkeitskonstante k um den Faktor 2 zu ändern. Da eine solche Genauigkeit in der Säurekonzentration nicht gewährleistet war, wurde auf eine Fehlerberechnung für die Geschwindigkeitskonstante und auf die Berechnung des kinetischen Isotopeneffekts verzichtet.

3.4.3. Die Reaktion von cis-2,3-Diphenylaziridin mit salpetriger Säure

Alle Volumina, die zur Herstellung der Reaktionslösung benötigt wurden, wurden bei 20°C mit Vollpipettenabgemessen.

Das unter 3.4.1.4. dargestellte cis-2,3-Diphenylaziridin wurde zweimal aus Petroläther (30/50) umkristallisiert.

In dem unter 3.4.2. beschriebenen Reaktionsgefäß wurden 975 mg (5,0 mMol) cis-2,3-Diphenylaziridin bei 25,0°C in einem Gemisch aus 35,0 ml gereinigtem Dioxan und 5,0 ml bidestilliertem Wasser gelöst. Nach 23 Minuten wurde der Temperatúrausgleich als gegeben angesehen, und es wurden zu dieser Lösung 5,0 ml eingestellter 1,0 n Salzsäure (5,0 mMol) und 345 mg (5,0 mMol) Natriumnitrit zugegeben, die in 5,0 ml Wasser gelöst waren.

Nachdem die Reaktion für mehrere Stunden kein Gas mehr entwickelt hatte, wurden noch einmal 2,0 ml 1,0 n Salzsäure (2,0 mMol) hinzugefügt. Es entstand noch eine geringe Menge Gas. Weitere kleine Nitrit- und Salzsäurezugaben führten nicht mehr zu einer Gasentwicklung.

Die Reaktionslösung wurde wie die der Versuche unter 3.4.2. aufgearbeitet.

Das anfallende Öl wurde direkt über 250 g Kieselgel ($< 0,08$ mm) mit Benzol als Fließmittel chromatographiert. Dabei konnte als einziges Produkt eine Mischung aus cis- und trans-Stilben (cis: trans $\approx 80:20$) isoliert werden. Die Substanz wurde durch vergleichende IR- und NMR-Spektroskopie mit einer authentischen cis- und trans-Stilbenmischung identifiziert.

Dieses Ergebnis entspricht dem eines Versuchs von DREFAHL et al.⁶⁰⁾, die nach der Einwirkung von salpetriger Säure auf cis-2,3-Diphenylaziridin in Eisessig cis-Stilben isolierten.

Eine kinetische Auswertung des Versuchs wurde nicht vorgenommen, weil nur 61% der theoretisch zu erwartenden Gasmenge entstanden.

Ansatz: 975 mg (5,0 mMol) cis-2,3-Diphenylaziridin
MG = 195,3
345 mg (5,0 mMol) NaNO_2 MG = 69,0
5,0 ml (5,0 mMol) 1,0n Salzsäure MG = 36,5
10,0 ml Wasser
35,0 ml Dioxan

Ausbeute: 68 ml (3,0 mMol) Gas (korrigiert)
 $\hat{=}$ 61% der Theorie
875 mg (4,9 mMol) cis- und trans-Stilben
 $\hat{=}$ 97% der Theorie
MG = 180,3

3.4.4. Reaktion eines unter 3.4.1.4.1. dargestellten Gemisches der drei Amine Phenyl,2-phenyläthylamin, cis-2,3-Diphenylaziridin und 1,2-Diphenyläthylamin mit salpetriger Säure

Aus diesem Amingemisch wurde entsprechend der Vorschrift unter 3.4.1.5. das Hydrochlorid in 90%iger Ausbeute dargestellt. Der Fließpunkt des Hydrochlorids betrug $F_p = 0/190-200^\circ\text{C}$.

Bei diesem Versuch wurde völlig analog den Desaminierungen unter 3.4.2.1. verfahren. Allerdings betrug die Reaktions-temperatur hier $25,0^\circ\text{C}$.

Das so gewonnene Reaktionsprodukt wurde in zwei Stufen chromatographiert:

1. Stufe: Die Substanz wurde über 230 g standardisiertes Aluminiumoxyd mit Chloroform als Fließmittel chromatographiert. Man erhielt zwei Fraktionen.
a) Ein gelbliches Öl und
b) 1,2-Diphenyläthanol. Es ist aus dem 1,2-Diphenyläthylamin entstanden und wurde durch

2.Stufe: Die Fraktion (a) der ersten Stufe wurde über 250 g Kieselgel ($\ll 0,08$ mm) mit Benzol als Fließmittel chromatographiert. Man erhielt vier Substanzen

- a) Cis- und trans-Stilben (Cis: trans $\approx 20:80$). Dieses Gemisch, das entsprechend den Versuchen 3.4.2. und 3.4.3. aus 1,2-Diphenyläthylamin und cis-2,3-Diphenylaziridin entstand, wurde mit Hilfe einer NMR-Spektrums identifiziert.⁶¹⁾
- b) Cis-Stilbenepoxyd. Seine Herkunft konnte nicht geklärt werden. Es wurde mit Hilfe seines Fließpunktes $F_p = 37-38^\circ\text{C}$ (Literatur^{64, 65)}: $F_p = 37-38^\circ, 38^\circ\text{C}$), einer quantitativen CH-Bestimmung (Substanz noch zweimal aus Äthanol/Wasser umkristallisiert),

	C	H
berechnet:	85,71	6,17
gefunden:	85,47	6,23

und durch sein IR- (als Film) und NMR-Spektrum (Abbildungen 8 und 15 des Abschnittes 3.4.5.) identifiziert.

NMR-Spektren von authentischem cis- und trans-Stilbenepoxyd zeigten, daß in der Literatur⁶²⁾ die beiden Spektren vertauscht wurden.

Das Massenspektrum (Nr.38) dieser Substanz (Abbildung 2) - aufgenommen mit einer Ionisierungsspannung von 70 eV und mit einer Empfindlichkeit von 10 V - zeigt drei der vier charakteristischen Bruchstücke des Stilbenepoxyds⁶³⁾, nämlich die Kationen:

$[\text{Dehydrotropylium-Ion}]^{\oplus}$	m/e = 89
$[\text{Ph-C} \equiv \text{O}]^{\oplus}$	m/e = 105
$[\text{Ph}_2\text{CH}]^{\oplus}$	m/e = 167

Es fehlt das Kation $[\text{Ph-CH}] = m/e = 90$, aus dem durch Umlagerung das Dehydrotropylium-Kation bei gleichzeitiger Eliminierung eines Wasserstoffs entsteht.

c) Phenyl-(2-phenyläthyl)-nitrosamin. Es entstand durch Nitrosieren des Phenyl-(2-phenyläthyl)-amins und wurde durch den Vergleich seiner IR- und NMR-Spektren mit denen der entsprechenden Substanz des Versuchs 3.4.1.2. identifiziert.

d) Benzaldehyd. Seine Herkunft ist nicht geklärt und er wurde als 2,4-Dinitrophenylhydrazon³⁴⁾ mit Hilfe des Fließpunktes identifiziert.

Fp = 234-235°C (Literatur³⁵⁾: Fp = 235°C)

Ansatz: 2,34 g Aminhydrochlorid
690 mg (10,0 mMol) NaNO₂, MG = 69,0
30,0 ml (1,67 Mol) Wasser
70,0 ml Dioxan
Reaktionsdauer: 72 Stunden

Ergebnis: 164 ml (7,3 mMol) Gas (korrigiert)
500 mg (2,5 mMol) 1,2-Diphenyläthanol, MG = 198,3
Fp = 62°C (Literatur³⁷⁾ Fp = 62°, 66-67°C)
110 mg (0,6 mMol) cis- und trans-Stilben, MG = 180,3
150 mg (0,8 mMol) cis-Stilbenepoxyd
Zweimal aus Äthanol/Wasser umkristallisiert.
Fp = 37-38°C (Literatur^{64,65)}:

Fp = 37-38°, 38°C)

600 mg (3,0 mMol) Phenyl-(2-phenyläthyl)-
nitrosamin, MG = 226,3
50 mg (0,5 mMol) Benzaldehyd, MG = 106,1

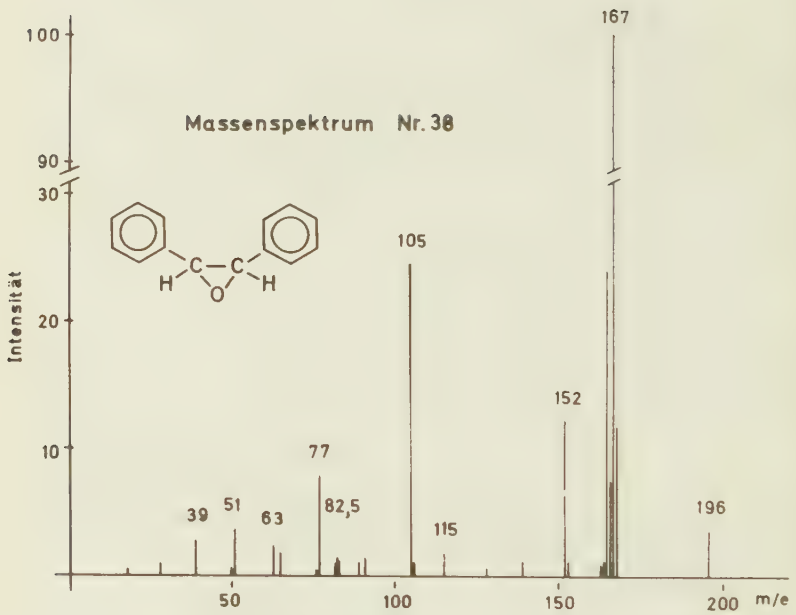


Abbildung 2

3.4.5. IR- und NMR-Spektren

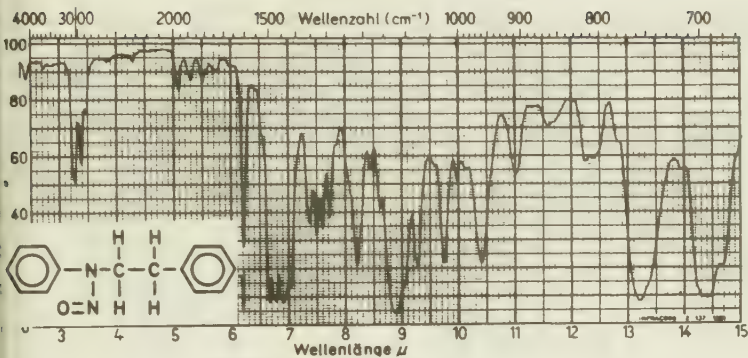


Abbildung 3

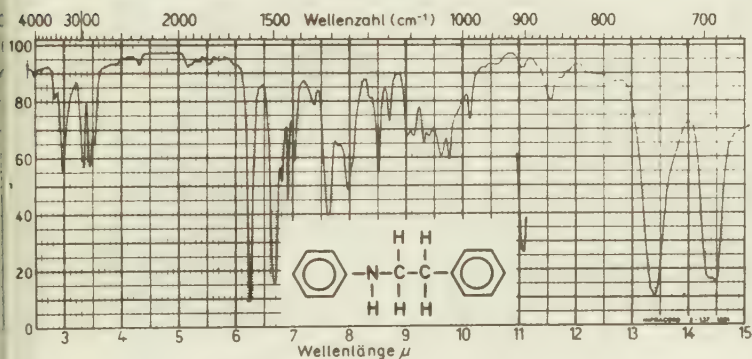


Abbildung 4

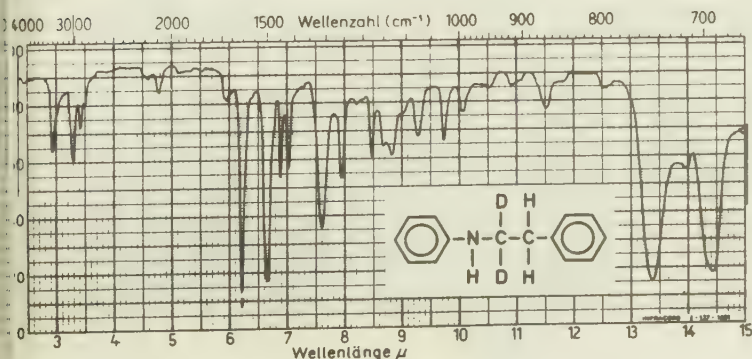


Abbildung 5

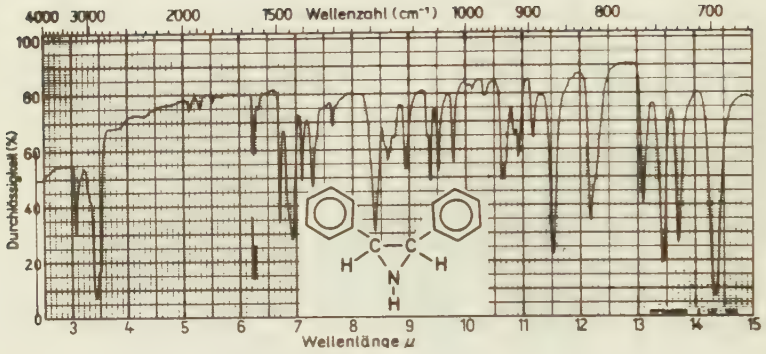


Abbildung 6

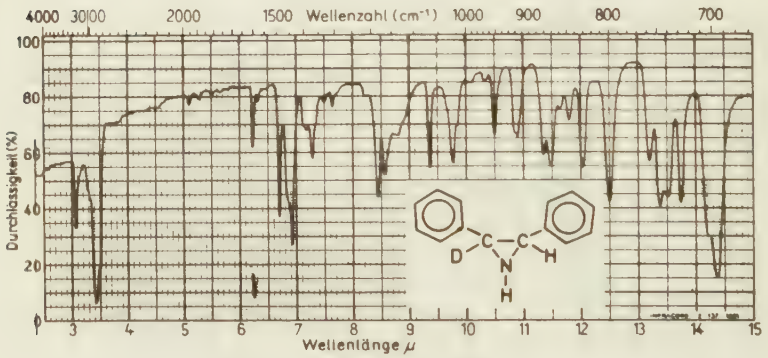


Abbildung 7

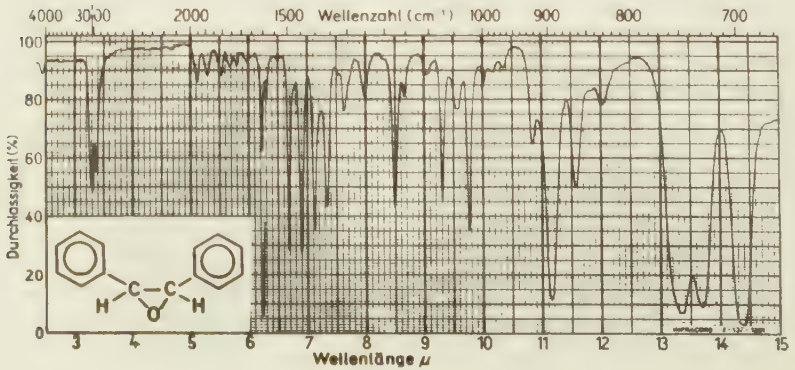


Abbildung 8

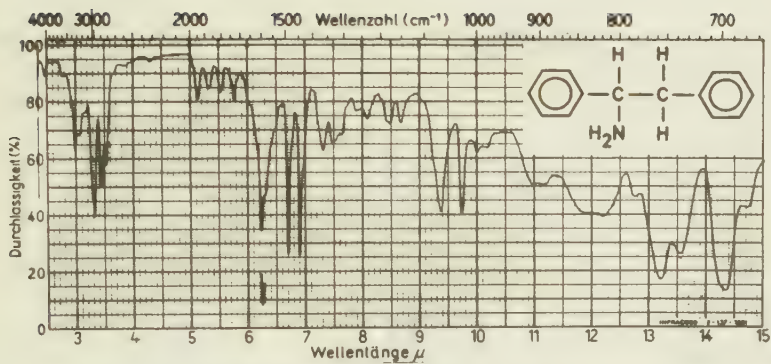


Abbildung 9

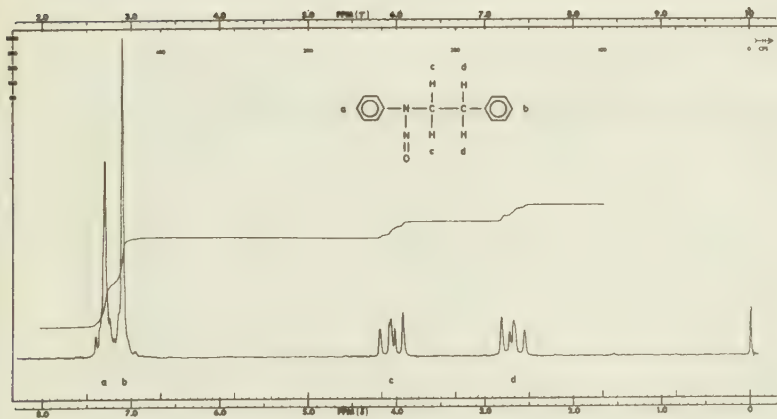


Abbildung 10

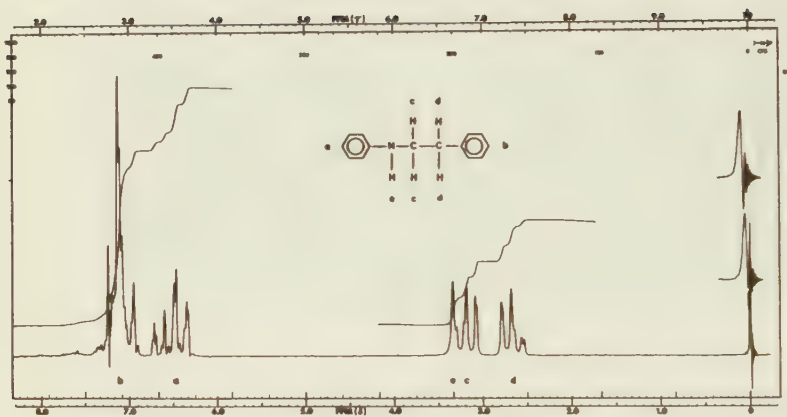


Abbildung 11

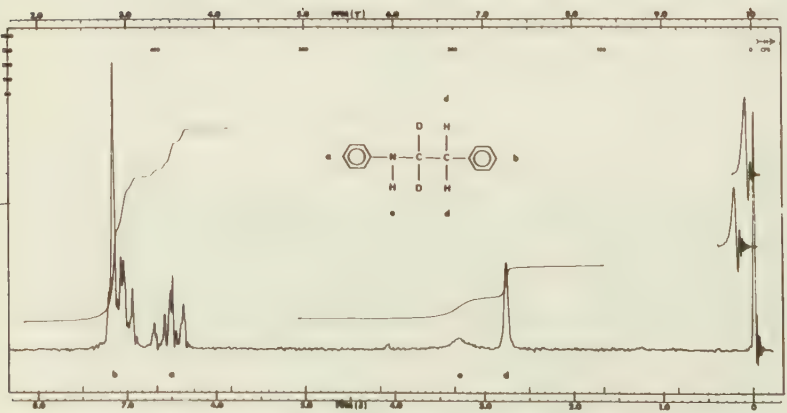


Abbildung 12

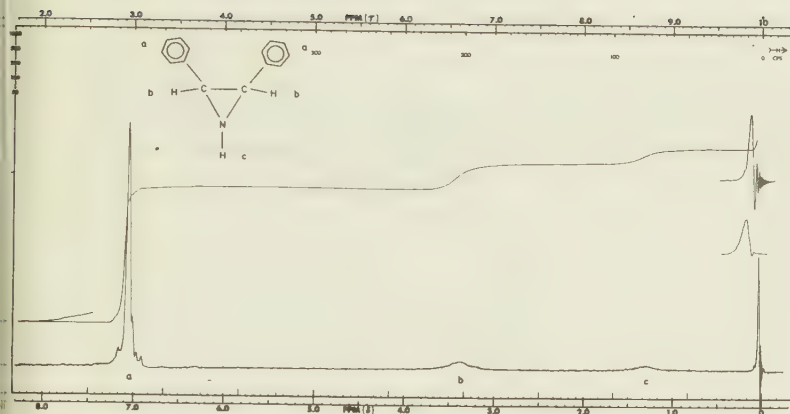


Abbildung 13

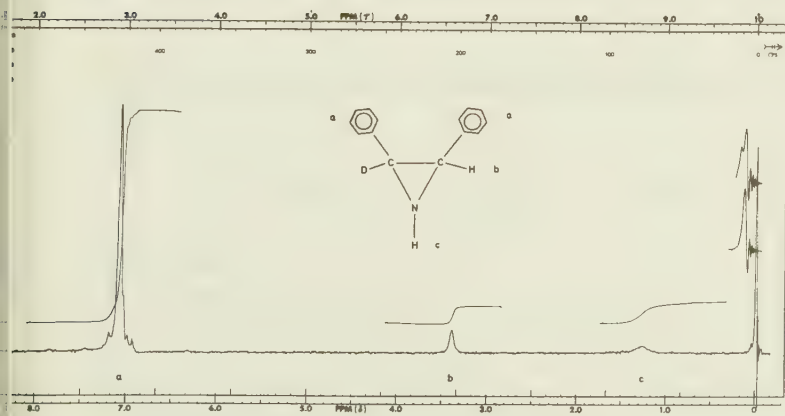


Abbildung 14

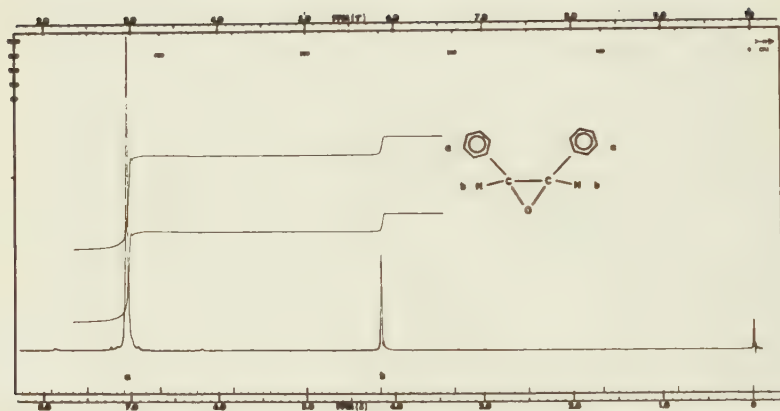


Abbildung 15

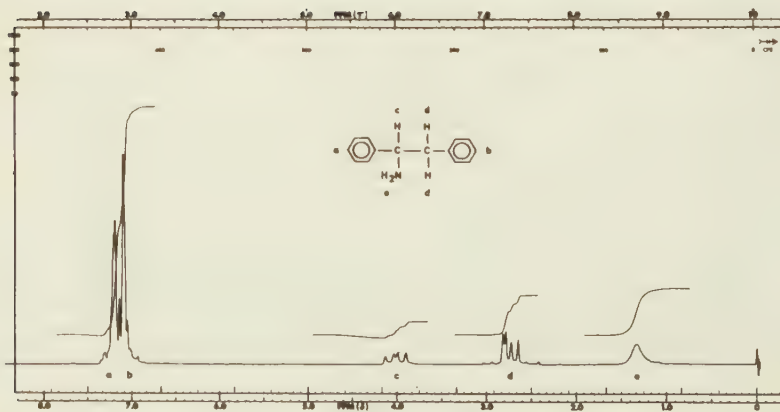


Abbildung 16

4. Daten und Fehlerberechnung

4.1. Daten

Molekulargewichte, Umrechnungen von Konzentrationen usw. wurden entsprechend den Angaben im Literaturzitat^{28,29)} ausgeführt.

4.2. Fehlerberechnung

4.2.1. Der Fehler des Mittelwertes⁶⁷⁾

wurde nach folgender Gleichung berechnet

$$\Delta x = \sqrt{\frac{[\nu \nu]}{n(n-1)}} \quad (14)$$

Hier ist Δx der Fehler des Mittelwertes x , $[\nu \nu]$ ist die Summe der Quadrate der Größen, um die die Einzelmessungen von dem Mittelwert abweichen. n ist die Anzahl der Meßwerte.

4.2.2. Der Fehler eines zusammengesetzten Ergebnisses⁶⁷⁾

wurde nach der folgenden Gleichung berechnet

$$\Delta R = \left| \frac{\partial R}{\partial x} \right| \Delta x + \left| \frac{\partial R}{\partial y} \right| \Delta y + \left| \frac{\partial R}{\partial z} \right| \Delta z + \dots \quad (15)$$

Hier bedeuten:

ΔR ist der Fehler des aus den verschiedenen Meßgrößen $x, y, z \dots$ zusammengestellten Ergebnissen $R = f(x, y, z)$

$\Delta x, \Delta y, \Delta z \dots$ sind die Fehler, mit denen x, y, z behaftet sind.

$\left| \frac{\partial R}{\partial x} \right|, \left| \frac{\partial R}{\partial y} \right| \dots$ sind die absoluten Beträge der partiellen Differentialquotienten von R nach $x, y, z \dots$

4.2.3. Der Fehler der Geschwindigkeitskonstanten⁵⁴⁾

Ist eine chemische Reaktion erster Ordnung, so gilt

$$k \cdot t = \ln a - \ln (a-x) \quad (8)$$

Hier ist k die Geschwindigkeitskonstante, t die Reaktionszeit, a die Konzentration des Ausgangsstoffes und x die des gebildeten Reaktionsproduktes.

Aus dieser Gleichung (8) leitet sich die Gleichung (16) für den mittleren Fehler der Geschwindigkeitskonstanten k ab, wenn $a = 1$ gesetzt wird

$$\frac{\Delta k}{k} = \left[\left(\frac{\Delta t}{t} \right)^2 + \left(\frac{\Delta x}{kt(1-x)} \right)^2 + \left(\frac{x \cdot \Delta a}{kt(1-x)} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (16)$$

$\Delta t, \Delta x, \Delta a$ sind die geschätzten Fehler der Meßgrößen t , x und a .

Diese Fehlerrechnung schließt nicht den Temperaturfehler ein.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) J.D.ROBERTS, J.A.YANCEY, J.Amer.Chem.Soc. 74,
5943 (1952)
- 2) G.J.KARABATSOS, N.HSI, S.MEYERSON, ebenda 88,
5649 (1966)
- 3) J.D.ROBERTS, w.BENNETT, R.E.Mc MAHON, E.w.HOLROYD jr.,
ebenda 74, 4283 (1952)
- 4) C.J.COLLINS, B.M.BENJAMIN, M.E.LIETZKE, Liebigs Ann.
Chem. 687, 150 (1965)
- 5) D.J.CRAM, G.S.HAMMOND, W.LWOWSKI, "Die Reaktions-
mechanismen in der Organischen Chemie",
S.Hirzel Verlag, Stuttgart 1962, Seite 300-302
- 6) ebenda, Seite 84
- 7) D.BETHELL, V.GOLD, Quart.Revs. 12, 173 (1958)
- 8) H.BECKER, "Einführung in die Elektronentheorie
Organisch-chemischer Reaktionen", VEB Deut-
scher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1961,
Seiten 110 und 121
- 9) ebenda, Kapitel 8
- 10) D.J.CRAM, J.E.Mc CARTHY, J.Amer.Chem.Soc. 79,
2866 (1957)
- 11) C.K.INGOLD, "Structure and Mechanism in Organic
Chemistry", Cornell University Press,
Ithaca, N.Y. 1953, Seite 397
- 12) P.H.HERMANS, "Theoretical Organic Chemistry",
Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1954,
Seite 246

- 13) A.STREITWIESER jr., W.D.SCHAEFFER, J.Amer.Chem.Soc. 79, 2888 (1957)
- 14) D.V.BANTHORPE, "Elimination Reactions", Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1963, Seite 146
- 15) J.H.RIDD, Quart.Revs. 15, 418 (1961)
- 16) G.W.WHELAND, "Advanced Organic Chemistry", John Wiley and Sons, Inc., New York 1960, 3.Ausgabe, Kapitel 12
- 17) A.STREITWIESER jr., J.Org.Chem. 22, 861 (1957)
- 18) H.CHRISTOL, A.LAURENT, M.MOUSSERON, Bull.Soc.Chim. France, 28, 2313 (1961)
- 19) D.M.BROUWER, C.Mac LEAN, E.L.MACKOR, Discussions Faraday Soc. No. 39, 121 (1965)
- 20) L.G.CANNELL, R.W.TAFT jr., J.Amer.Chem.Soc. 78, 5812 (1956)
- 21) K.B.WIBERG, "Physical Organic Chemistry", John Wiley and Sons, Inc., New York 1964, Seite 351
- 22) E.A.HALEVI, "Secondary Isotope Effects" in "Progress in Physical Organic Chemistry", Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York 1963, Band 1, Seiten 109 und 204
- 23) R.STEWART, A.L.GATZKE, M.MOCEK, K.YATES, Chemistry and Industry, 1959, 331
- 24) A.GANDINI, P.H.PLESCH, J.Chem.Soc., 11, 6019 (1965)
- 25) D.S.NOYCE, D.R.HARTTER, F.B.MILES, J.Amer.Chem.Soc. 86, 3583 (1964)
- 26) N.C.DENO, J.J.JARUZELSKI, A.SCHRIESHEIM, ebenda, 77, 3044 (1955)
- 27) M.A.PAUL, F.A.LONG, Chem.Revs. 57, 1 (1957)
- 28) F.W.KÜSTER, A.THIEL, K.FISCHBECK, "Logarithmische Rechentafeln", Walter de Gruyter und Co., Berlin 1965, Seite 122

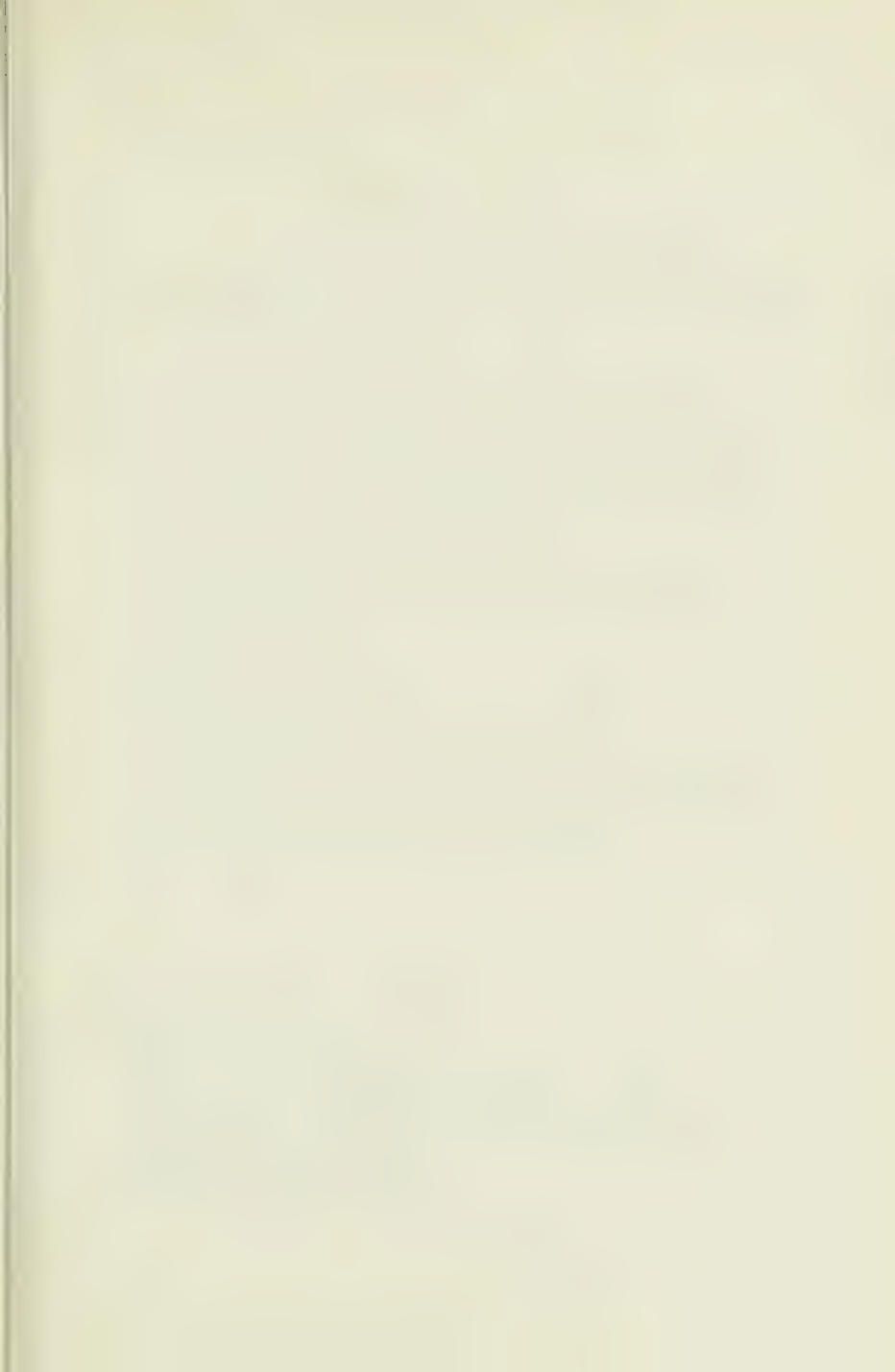
- 29) ebenda, Seite 10
- 30) "Organikum", VEB Deutscher Verlag der Wissen-
schaften, Berlin 1963, Seite 577
- 31) ebenda, Seite 461
- 32) ebenda, Seite 550
- 33) ebenda, Seite 566
- 34) ebenda, Seite 356
- 35) ebenda, Seite 562
- 36) ebenda, Seite 529
- 37) "BEILSTEIN's Handbuch der Organischen Chemie",
Verlag von Julius Springer, Berlin 1923,
Band 6, Seite 683
- 38) ebenda, Band 5, Seite 630
- 39) ebenda, Band 9, Seite 436
- 40) ebenda, Band 20, I, Seite 169
- 41) ebenda, Band 12, Seite 1326
- 42) ebenda, Band 7, II, Seite 369
- 43) W.GERRARD, J.KENYON, J.Chem.Soc., 1928, 2565
- 44) K.BIEMANN, "Mass-Spectrometry-Organic Chemical
Applications", Mc Graw-Hill Book Company,
Inc., New York 1962, Seite 204
- 45) R.N.BEALE, E.M.F.ROE, J.Chem.Soc. 1953, 2755
- 46) G.G.EIGENWILLIG, Diplomarbeit, Marburg 1966
- 47) J.F.NORRIS, H.B.TAYLOR, J.Amer.Chem.Soc. 46, 756 (1924)
- 48) K.K.MATHEW, K.N.MENON, C.A. 44, 3998 d (1950)
- 49) O.ANTRICK, Liebigs Ann.Chem. 227, 360 (1885)
- 50) HOUBEN, WEYL, E.MÜLLER, "Methoden der Organischen
Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955
Band 3, Teil II, Seite 430

- 51) ebenda, Band 3, Teil II, Seite 600
- 52) ebenda, Band 3 Teil I, Seite 105
- 53) ebenda, Band 3, Teil I, Seite 106
- 54) ebenda, Band 3, Teil I, Seite 129
- 55) ebenda, 1957, Band 11, Teil I, Seite 502
- 56) K.KITAHONOKI, K.KOTERA, Y.MATSUKAWA, S.MIYAZAKI,
T.OKADA, H.TAKAHASHI, Y.TAKANO, Tetrahedron
Letters 1965, 1059
- 57) H.E.BAUMGARTEN, J.M.PETERSEN, J.Amer.Chem.Soc. 82,
462 (1960)
- 58) H.KRAUCH, W.KUNZ, "Namenreaktionen der Organischen
Chemie", Dr.Alfred Hüthig Verlag GmbH, Heidel-
berg 1962, Seite 39
- 59) ebenda, Seite 289
- 60) G.DREFAHL, K.PONSOLD, B.SCHÖNECKER, Chem.Ber. 97,
2014 (1964)
- 61) VARIAN, "High Resolution NMR-Spectra Catalog",
Varian Associates, Palo Alto, Calif., 1962,
Vol.1, Spektren 305 und 306
- 62) P.LASZLO, Bull.Soc.Chim.France 31, 2658 (1964)
- 63) H.E.AUDIER, J.F.DUPIN, F.PETIZON, Y.HOPPILLIARD,
Tetrahedron Letters, 1966, 2077
- 64) F.FISCHER, H.KOCH, Chem.Ber. 99, 2000 (1966)
- 65) A.W.JOHNSON, V.J.HRUBY, J.L.WILLIAMS, J.Amer.
Chem.Soc. 86, 918 (1964)
- 66) "Handbook of Chemistry and Physics", Chemical
Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio 1957
- 67) W.H.WESTPHAL, "Physikalisches Praktikum", Friedrich
Vieweg und Sohn, Braunschweig 1959, Seiten 12 ff.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Februar 1966 bis
Dezember 1967 im Institut für Organische Chemie
der Philipps-Universität zu Marburg durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.W. KIRMSE,
danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und
die stets gewährte wissenschaftliche Beratung und
Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Dr.U.I.ZAHORSKY danke ich für das Aufnehmen
der Massenspektren.



Lebenslauf

Am 21. Juli 1939 wurde ich, Gerd Georg Eigenwillig, als zweiter Sohn des Juristen Georg Eigenwillig und seiner Ehefrau Ursula, geb. Mansolff, in Magdeburg geboren.

Von September 1946 bis Oktober 1953 besuchte ich die Grundschule in Ballenstedt/Harz und ab Ostern 1954 die Ernst Moritz Arndt-Schule zu Bonn, ein mathematisch-naturwissenschaftliches Gymnasium. Dort legte ich im März 1959 die Reifeprüfung ab.

Von Juni 1959 bis März 1960 lebte ich in den Vereinigten Staaten von Nordamerika und arbeitete dort in der GOW-MAC Instrument Company, Madison, New Jersey.

Im Mai 1960 begann ich mit dem Chemiestudium an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn. Dort bestand ich im Juli 1963 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Dezember 1965 die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Meine Diplomarbeit fertigte ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. KIRMSE an.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

BALLI, BREHLER, DIMROTH, GRABOWSKY, GUNZERT, KAMKE, KIRMSE, KOCKEL, KREBS, KUHN, MAHR, MUSSO, MÜLLER, PFEIL, SCHMID, SCHMIDBAUR, SCHMIDT, SCHULTHEIS, WALCHER, WERNER, WINKLER.

